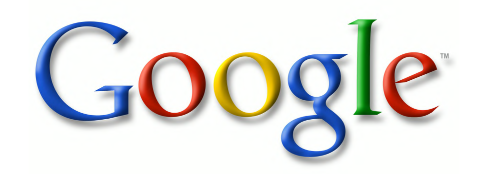


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

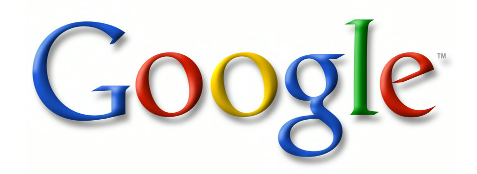
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

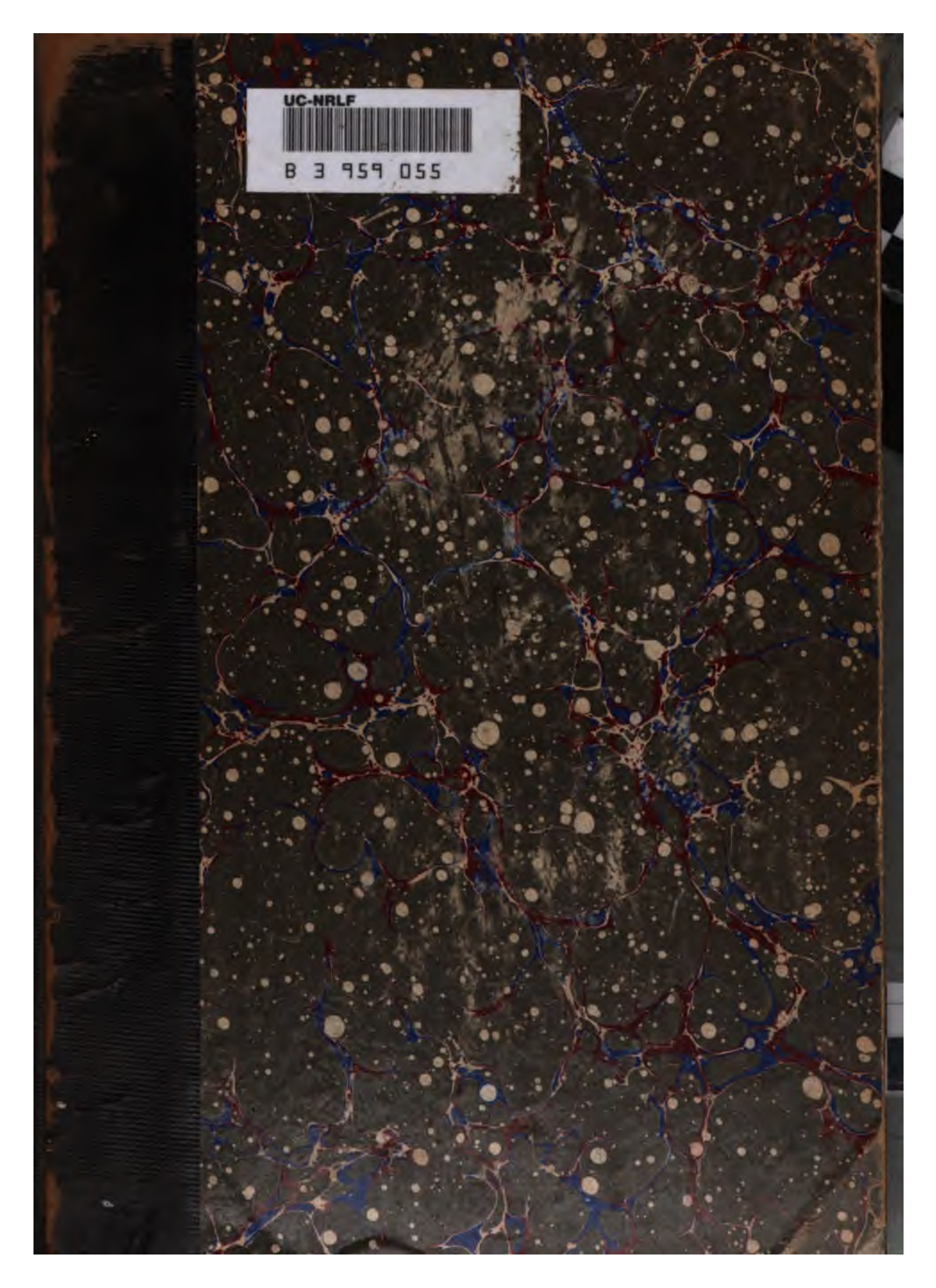
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

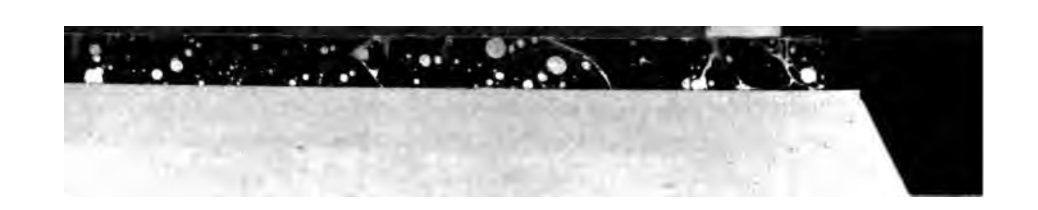
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


UC-NRLF
B 3 959 055



CHEMISTRY
LIBRARY

LIBRARY

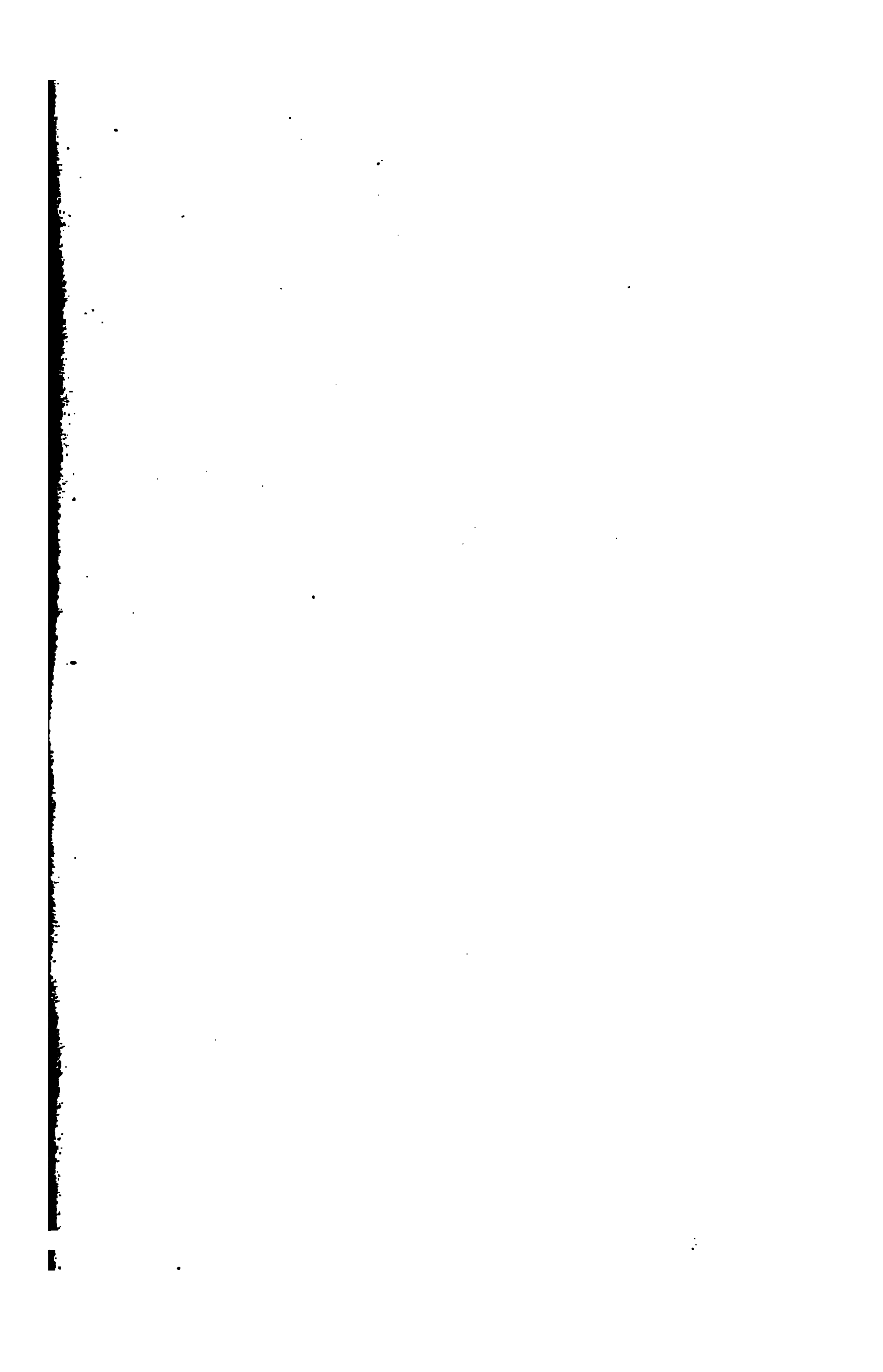
UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Received Sept. 1898

Accession No. 73986 . Class No.







Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Amsterdam, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Tübingen, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

W. Nernst

o. Professor an der Universität Göttingen
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

Richard Lorenz

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

Neunter Band.


LIBRARY
UNIVERSITY

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1895.

CHEMISTRY
LIBRARY

73986

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Referate.

An die Leser.

In der von G. KRÜSS im Jahre 1892 bei Begründung der „Zeitschrift für anorganische Chemie" dem ersten Heft vorausgeschickten Einführung, konnte der nun dahingeschiedene Forscher mit Recht betonen, wie wichtig es zunächst für die Entwickelung der anorganischen Chemie sein müsse, die in einer grofsen Anzahl von in- und ausländischen Zeitschriften verstreuten Arbeiten in einer gemeinsamen Zeitschrift zu sammeln. Denn als „Fremdlinge" erschienen damals noch anorganisch-chemische Arbeiten, welche, wie späte Zeugen einer glanzvollen, vergangenen Epoche in das blühende Gebiet der Chemie der Kohlenstoffverbindungen hineinragten.

Hatte zwar die geniale Schöpfung des periodischen Systems das Interesse an der anorganischen Chemie wieder allgemein werden lassen, so fehlte dennoch das einheitliche Publikationorgan für diese Bestrebungen.

Die „Zeitschrift für anorganische Chemie" hat in der Zeit ihres Bestehens in diesem Sinne klärend und fördernd gewirkt, sie hat die hierher gehörigen Forschungen gesammelt, die Forscher einander litterarisch näher gebracht und den geistigen Verkehr auf dem Gebiete der anorganischen Chemie unzweifelhaft gehoben und belebt. Sie hat den deutlichen Beweis geliefert, dafs auch hier ein reges wissenschaftliches Leben herrscht, und es für den Forscher gegenwärtig nicht nur eine Chemie der Kohlenstoffsverbindungen giebt.

Wie bisher wird daher die „Zeitschrift für anorganische Chemie" bestrebt sein, durch Originalarbeiten und Referate ein deutliches Bild des augenblicklichen Standes der Wissenschaft dem Leser vor Augen zu führen.

Die Errungenschaften, welche gegenwärtig von physikalisch-chemischer Seite alle Zweige der Chemie zu befruchten und neu zu beleben beginnen, insbesondere elektrochemische Untersuchungen, werden nicht ohne tieferen Einflufs auch auf die anorganische Chemie bleiben können; schon jetzt tragen zahlreiche wertvolle Arbeiten

den Stempel dieser jungen und schaffensfreudigen Richtung. Auch für diese, soweit sie nicht den unmittelbaren Zielen der anorganischen Chemie fern liegen, hofft die Zeitschrift **unter steter Wahrung ihres Charakters als einer wissenschaftlichen anorganischen Zeitschrift ein Sammelpunkt werden zu können.**

Von demselben Gesichtspunkte aus sollen auch die Referate behandelt werden. Die Zeitschrift wird alle Arbeiten ihres Gebietes und der verwandten einschlägigen Litteratur zu verzeichnen suchen, wichtige Erscheinungen besprechen und in besonderen Fällen ausführliche Mitteilungen machen.

In solcher Weise strebt die „Zeitschrift für anorganische Chemie“, unter dem neuen Herausgeber, der die Leitung mit diesem Bande (IX) übernimmt, dem Ziele immer näher zu kommen, das ihrem Begründer vorschwebte: ein Centralpunkt der wissenschaftlichen anorganischen Forschung zu werden.

Ich richte an alle Fachgenossen die Bitte, diese Zeitschrift, wie bisher, so auch ferner durch ihre Mitwirkung fördern zu wollen.

Herr Dr. H. Moraht hat durch die interimistische Führung der Redaktion das ungestörte Forterscheinen der Zeitschrift nach dem Hinscheiden ihres Begründers durch seine opferwillige Hilfe ermöglicht; es ist mir eine ehrenvolle Pflicht, ihm hierfür den Ausdruck des Dankes auszusprechen.

Göttingen, im Mai 1895.

Dr. **Richard Lorenz,**
Privatdozent der Chemie an der Universität Göttingen.

Am 12. April 1895 verschied im 65. Lebensjahre

LOTHAR VON MEYER

Professor der Chemie in Tübingen.

Als Mitbegründer des periodischen Systems der Elemente, das er insbesondere in Bezug auf die Atomvolumenkurve und die Periodizität der physikalischen Eigenschaften ausgebildet hat, sowie durch sein grundlegendes und in zahlreichen Auflagen dem Fortschritte der Wissenschaft folgendes Buch: „Die modernen Theorien der Chemie", endlich durch seine Bemühungen um die Festlegung der Atomgewichtszahlen, ist dem verstorbenen Forscher ein bleibendes Denkmal in der Geschichte der Chemie gesichert.

Insbesondere die anorganische Chemie wird ihm um so mehr sein Lebenswerk danken, je deutlicher ihr der geschichtliche Abschnitt ihrer Wiedergeburt zu Bewufstsein kommen wird, der sich einerseits seit der Aufstellung des periodischen Systems, andererseits durch die mehr und mehr sich vollziehende Einführung physikalischer Methoden und Betrachtungsweisen anorganischer Probleme ergiebt. An beiden hat der verstorbene Gelehrte einen starken und frühen Anteil genommen.

Über das Fluoreszenzspektrum des Argons und über seine Beziehungen zum Nordlicht.

Von

M. Berthelot.[1]

Ich habe mit Argon, das mit Benzoldämpfen beladen war, ein Fluoreszenzspektrum beobachtet, welches unter gewöhnlichem Druck sich bildete, d. h. unter gewissen für die Gase aufsergewöhnlichen Bedingungen. Dies Spektrum scheint dasselbe zu sein, wie dasjenige des Nordlichts, wenigstens innerhalb der Grenzen der Genauigkeit, welche die Messungen der einen sowohl wie der anderen Erscheinung zuläfst.

Das Spektrum wird unter folgenden Bedingungen erhalten. Man führt über einer Quecksilberwanne ein bestimmtes Volumen Argon und ein bis zwei Tropfen Benzol in eine Röhre für die stille elektrische Entladung ein, wie sie früher beschrieben und abgebildet[2] ist und läfst darin die Elektrizität (dunkle Entladung) überströmen mit Hilfe eines starken Ruhmkorff, der mit einer Leydener Flasche und einem Unterbrecher nach Marcel Deprez verbunden ist und durch eine Batterie von 8—10 Bunsenelementen gespeist wird. Wenn man Akkumulatoren anwendet, mufs man den Strom so weit mäfsigen, dafs die Röhren nicht durchgeschlagen oder zertrümmert werden. Die Funkenlänge, die im inneren Stromkreis hervorgerufen werden kann, mufs 10—12 mm betragen.

Unter diesen Umständen findet nach Verlauf einer kürzeren oder längeren Zeit, die zur allmählichen Bildung von Verbindungen erforderlich ist, nach und nach ein Aufleuchten der Röhre statt. Die Farbe desselben ist rötlich, geht dann in grün über und manchmal unter Feuerscheinung in Blau. Im allgemeinen ist die Farbe prachtvoll grün und bei vollem Tageslicht auch aus der Entfernung sichtbar und mehrere Stunden andauernd, wonach zuletzt nur noch ein milchiger Schimmer zurückbleibt.

Das Spektroskop zeigt in der fluoreszierenden Röhre eine Reihe spezifischer Strahlen, deren Lage ich mit einer gewissen Annäherung bestimmt habe. Die Genauigkeit der Messung wird begrenzt

---

[1] Aus dem französischen Original übersetzt von Richard Lorenz und C. Hohmann.

[2] *Ann. Chim. Phys.* (5) **10**, 79, 76, 77 Fig. 5, 2 u. 3.

durch die Schwierigkeit, bei der grofsen Dispersion genügende Helligkeit zu erhalten, sowie dadurch, dafs die fortwährende Verschiebung des Helligkeitmaximums das Auge ermüdet. Unter Benutzung passender Vergleichspunkte habe ich die Wellenlänge der folgenden Linien bestimmt:

1. Eine gelbe Linie, deutlich geschieden von dem Strahl *D* mit einem ungefähren Wert von 0.579; sie ist identisch mit der Linie 0.575 des Argons, die Crookes in der Vakuumröhre beobachtet hat. Diese Linie scheint übereinzustimmen mit der Linie 0.578 des Nordlichts.

2. Eine grüne Linie, oder vielmehr ein von feinen schwarzen Linien durchfurchtes Linienbündel bei 0.55. Diese Gruppe entspricht einer glänzenden Strahlengruppe des Argons, die von Crookes zwischen 0.555 und 0.549 angegeben worden ist. Sie entspricht auch nach ihrer Stellung wie nach ihrem Glanz der Hauptlinie des Nordlichts. Bei geringerer Helligkeit war sie die einzige, welche bei meinen Beobachtungen auftrat.

3. Zwei wohl unterschiedene violette Strahlen bei 0.436, die den Linien 0.433 und 0.430 des Argonspektrums nach Crookes entsprechen, sowie auch einer Linie 0.436 des Nordlichts.

4. Eine Linie bei 0.412, welche der Linie 0.415 des Argonspektrums nach Crookes und einer Linie 0.411 des Nordlichts entspricht.

Keine dieser Linien fällt mit denjenigen des Heliums zusammen.

Das Auftreten dieser Fluoreszenzerscheinungen von Atmosphärendruck an scheint die Existenz einer Kohlenwasserstoffverbindung des Argons von der Art der Cyanwasserstoffsäure anzuzeigen, welche sich auch bezüglich ihres elektrischen Dissoziationszustandes ähnlich verhält. Die Bildung der Verbindung ist von einer gewissen Volumverminderung begleitet, aber ich glaubte auf die Messung derselben verzichten zu sollen mit Rücksicht auf die Schwierigkeit, eine Sicherheit über den Grad der Reinheit des Argons zu gewinnen, wie es bisher dargestellt wird.

Auf jeden Fall scheinen mir die dem Nordlicht eingentümlichen Linien dieselben zu sein, wie die obigen und ihre Erklärung in der Fluoreszenz dieses Gases zu finden, welche unter Bildung einer Verbindung in der Atmosphäre durch die Elektrizität hervorgerufen wird.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1895.

Beitrag zur Kenntnis der Kupfer- und Mangancyanide.

Von

Paul Straus.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)

Über Mangano- und Manganicyankalium.

Eaton und Fittig[1] sowie Descamps[2] haben für die Bereitung des Manganocyankaliums gute Methoden angegeben; später hat Christensen[3] die Ergebnisse der Arbeiten dieser Forscher durch Angabe der von ihm angewendeten Mengenverhältnisse ergänzt. Diese Mengen sind aber nicht ganz zweckmäfsig gewählt, da ein zu grofser Überschufs von Cyankalium verwendet wird. Ein kleiner Überschufs von Cyankalium ist ja nötig zur Verhinderung der Oxydation und zugleich auch als Lösungsmittel. Da ich im Verlaufe nachfolgender Untersuchungen gröfsere Mengen von Manganocyankalium nötig hatte, habe ich mich bemüht, die für die Umsetzung unter Berücksichtigung obiger Punkte günstigsten Zahlen herauszufinden, so dafs mit den kleinsten Mengen die gröfste Ausbeute erhalten wird. Diese Zahlen folgen unten; hier sei zunächst noch bemerkt, dafs es besser ist, das Manganacetat nicht wie Christensen in gepulvertem Zustande, sondern in Lösung anzuwenden, weil dadurch vermieden wird, dafs der entstehende grüne Niederschlag unverbrauchtes Manganacetat einschliefst und so der Einwirkung entzieht.

25 g 98 $^0/_0$iges Cyankalium werden auf dem Wasserbade in 50 g Wasser gelöst und dazu nach und nach eine kalte Lösung von 15 g Manganacetat in 90 g Wasser gegeben; es bildet sich ein grüner Niederschlag, dessen Zusammensetzung der des bekannten Blausäurerückstandes[4] analog ist. Nach Zugabe von 25 g Cyankalium in kleinen Stückchen und weiterem Erhitzen löst er sich wieder bis auf wenig zurückbleibenden dunkelvioletten Niederschlag, welcher

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **145**, 157.
[2] *Ann. Chim. Phys.* (1881), 178.
[3] *Journ. prakt. Chem.* **31**, 171.
[4] *Ann. Chem. Pharm.* **145**, 159.

bei nochmaligem Zusatz von Wasser ebenfalls verschwindet. Die fast klare gelbe Lösung wird filtriert und liefert beim Erkalten Manganocyankalium in schönen, dunkelvioletten quadratischen Tafeln. Dieselben wurden zur Analyse rasch abgepreſst und behufs Entfernung des überschüssigen anhaftenden Cyankaliums mit einer kleinen Menge 75%igen Alkohols digeriert. Zum Aufbewahren eignet sich die Mutterlauge oder eine 10%ige Cyankaliumlösung am besten, da sonst das Salz an der Luft verwittert und sich unter Zersetzung teilweise oxydiert. Das Manganocyankalium ist in Wasser gar nicht löslich, sondern zersetzt sich sofort in Cyankalium, das in Lösung geht, und in $KMn(CN)_3$, das sich selbst wieder sehr rasch verändert.

Zur Darstellung des Manganicyankaliums giebt Christensen an derselben Stelle ebenfalls eine Vorschrift an, die auch an dem Übelstande zu groſser Cyankaliummengen leidet, weshalb ich folgende Bereitungsweise anwendete, die sich fast mit der von Christensen deckt, nur daſs die Mengen von Cyankalium und Wasser kleiner sind.

40 g 98%iges Cyankalium werden auf dem Wasserbade in 150 g Wasser gelöst und in die Lösung in mehreren Portionen 15 g normales phosphorsaures Manganoxyd, bereitet nach Christensen,[1] eingetragen. Nach dem Ausscheiden eines dunkelbraunen Niederschlags (KCN haltiges $Mn(CN)_3$) wurden weitere 20 g Cyankalium in kleinen Stücken zugegeben. Die resultierende tiefrote Lösung wurde filtriert und es krystallisierte sodann in der Kälte eine reichliche Menge von rotbraunen Nadeln aus. Zur Reinigung krystallisiert man diese Nadeln aus einer höchstens 10%igen heiſsen Cyankaliumlösung um, da eine höher prozentige Lösung das Manganicyankalium unter Abscheidung von $Mn(OH)_3$ zu Manganocyankalium reduziert. Die Krystalle sind luftbeständig und können deshalb leicht getrocknet werden. Um dieselben jedoch vollständig frei von anhaftender Mutterlauge zu erhalten, habe ich es für praktisch gefunden, die oben erwähnte tiefrote Lösung unter stetigem Umrühren mittels einer Wasserturbine erkalten zu lassen, die abfiltrierten kleineren Krystalle scharf zu pressen und einmal mit 75%igem Alkohol zu waschen, eine Bereitungsweise, die allerdings die Schönheit der Krystalle beeinträchtigt, die jedoch aus später zu erörternden Gründen notwendig war.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 28, 20.

Über die Umsetzung von Mangano- und Manganicyankalium mit Ferri- und Ferrosalzen.

Eaton und Fittig[1] fanden, daſs bei Zugabe einer Lösung von Manganocyankalium zu Eisenchloridlösung ein blauer Niederschlag entstehe, der sich beim Auswaschen mit Wasser zersetze. Bei der Wiederholung dieses Versuches fand ich jedoch, daſs vollkommen von Cyankalium befreites Manganocyankalium sich überhaupt nicht in Wasser löst; dasselbe zersetzt sich fast momentan in Cyankalium und $KMn(CN)_3$. Wiederholte ich diesen Versuch mit Manganocyankalium, das nur Spuren von Cyankalium enthielt, so war die Lösung kurze Zeit haltbar und bei Zugabe von Eisenchloridlösung entstand ein blauer Niederschlag, der jedoch, durch die Anwesenheit von Cyankalium bedingt, nicht reines Ferrimanganocyanid sein konnte. Trotz vielfacher Bemühungen, z. B. Versuche mit konz. Salzlösungen, wie Chlornatrium, Natronsalpeter und Jodkalium, gelang es mir nicht, ein indifferentes Lösungsmittel für Manganocyankalium aufzufinden, welches erlaubt hätte, die Umsetzung dieses Körpers mit Ferrisalzen zu studieren.

Wesentlich leichter war die Sache bei Manganicyankalium. Dieses Salz ist in destilliertem Wasser etwas löslich und die Lösung hält sich einige Minuten unverändert. Bei längerem Stehen an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sie sich; ich verwendete deshalb eine Temperatur von circa $+ 5^{0}$ und ersetzte die Luft durch eine Wasserstoffatmosphäre. Dabei verfuhr ich folgendermaſsen:

32 g Manganicyankalium, das durch gestörte Krystallisation und Digerieren mit 75 $^{0}/_{0}$igem Alkohol von Cyankalium befreit war, welches durch Bildung von Ferroferrocyanid zu Täuschungen hätte Anlaſs geben können, wurden in mehreren Portionen in circa 300 g Wasser von 5^{0} gelöst und diese Lösungen möglichst rasch zu einer Lösung von 30 g Ferrosulfat, in 200 g Wasser, gegeben. Das zu den Lösungen verwendete Wasser war vorher, zur Vertreibung der Luft, ausgekocht und unter Einleiten von Wasserstoff auf obige Temperatur abgekühlt worden. Der Erlenmeyerkolben, in dem die Operation vorgenommen wurde, war in Eis gekühlt und wurde während der ganzen Dauer des Auswaschens weitergekühlt. Verschlossen war der Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kautschuckstopfen; die eine Öffnung diente zur Zuleitung des Wasserstoffes, die zweite,

[1] *Wied. Ann.* **145**, 164.

mit einem Scheidetrichter versehen, zur Zugabe des ebenfalls ausgekochten und gekühlten Wassers und die dritte, mittels einer Röhre, die verschiebbar bis zur Oberfläche des Niederschlages reichte, bei Vermehrung des Druckes des Wasserstoffgases zum Abtreiben der Waschflüssigkeit. Nach dem Absetzen des sofort entstehenden Niederschlages wurde die überstehende klare Flüssigkeit, durch Einsenken des regulierbaren Rohres unter Vergröfserung des Wasserstoffdruckes, abgetrieben; dann wurde frisches, ausgekochtes und bis auf 5° abgekühltes Wasser durch den Scheidetrichter nachgefüllt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Waschflüssigkeit beim Verdampfen keine Spur eines Rückstandes mehr hinterliefs. Je weiter das Auswaschen fortgesetzt wird, desto schwieriger und langsamer setzt sich der Niederschlag ab, so dafs dies schon einen Mafsstab für die Beendigung des Auswaschens abgeben kann. Es sind dies ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie auch bei der Bereitung des Berliner Blaus auftreten, nur gelingt es hier schon durch Auswaschen mit Wasser den Niederschlag fast vollkommen frei von Kalium zu bekommen, während dort zur Erreichung desselben Zweckes Auskochen mit Salzsäure nötig ist.

Der auf solche Weise gewonnene Niederschlag ist dunkelblau, beim Stehen an der Luft wird er mifsfarbig und zersetzt sich unter Cyanabspaltung. Zur Entscheidung der Frage, ob diese Verbindung beim Zersetzen mit Alkalien Mangan- oder Eisencyanalkali-Verbindungen liefere, wurde mit Sodalösung erhitzt. Das Filtrat ergab die Reaktionen des Ferrocyannatriums und enthielt keine Spur von Mangan, während der Rückstand, in Salzsäure gelöst, die Anwesenheit von Mangan und Eisen erkennen liefs. Dieselben Reaktionen treten auch schon beim einfachen Stehenlassen des blauen Niederschlages mit Sodalösung ein. Die Zersetzung ist also in der Weise vor sich gegangen, dafs das Cyan mit Eisen und kohlensaurem Natron zusammen Ferrocyannatrium bildete, während das Mangan und das überschüssige Eisen ausgeschieden wurde.

Die leichte Zersetzlichkeit des blauen Niederschlages, die sich schon beim blofsen Stehen an der Luft kundgiebt, liefs es angebracht erscheinen, die Analyse mit noch feuchter Substanz vorzunehmen, und es wurde dabei folgendermafsen verfahren. Eine beliebige, nicht zu grofs zu wählende Menge des blauen Körpers wurde mittels einer Pipette aus dem Waschgefäfs entnommen und sofort mit einer circa 1 %igen Silbernitratlösung im Überschufs und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und bei 30—40° einige Zeit auf

dem Wasserbade erhitzt. Es schied sich Cyansilber ab, welches abfiltriert und durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz in metallisches Silber übergeführt wurde. Dieses Silber wurde, um es von etwa mit niedergerissenem Eisen oder Mangan zu trennen, in Salpetersäure gelöst, als Chlorsilber gefällt und gewogen, während das Filtrat mit dem ersten Filtrat zur Bestimmung des Eisens und Mangans vereinigt wurde. Die Trennung beider geschah nach FRESENIUS, einerseits durch Fällen mit Natriumacetat, Wiederauflösen des basischen Acetats in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak, anderseits durch Ausfällen des Mangans als Superoxyd, Auflösen in Salzsäure und Fällen als Carbonat. Die beliebig gewählte Menge des Niederschlages ergab dabei folgende Zahlen:

	Theoretisch:	Formel:
0.1139 g CN = 52.74 %	52.87 %	$(CN)_{12}$
0.0621 „ Fe = 28.75 „	28.47 „	Fe_3
0.0399 „ Mn = 18.48 „	18.64 „	Mn_2
0.2159 g.		

Es wurde nun versucht, das Ferromanganicyanid durch Filtrieren und Stehenlassen über Schwefelsäure in einer Wasserstoffatmosphäre auch trocken zu erhalten. Wie vorauszusehen, gelang dies der leichten Zersetzlichkeit des neuen Körpers wegen nicht; das erhaltene grünschwarze Pulver roch stark nach Cyan; doch wurde eine Probe desselben trotz der augenscheinlichen Zersetzung analysiert, um zu sehen, wie weit dieselbe vorgeschritten war. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen:

	Gefunden:	Theoretisch:	Verhältniszahlen:
CN	42.15 %	52.87 %	$\frac{42.15}{26} . 5 = 8.01$
Fe	34.14 „	28.47 „	$\frac{34.14}{56} . 5 = 3.05$
Mn	22.28 „	18.64 „	$\frac{22.28}{55} . 5 = 2.00$
K	1.23 „	—	—

Es waren demnach auf 3 Eisen und 2 Mangan nur mehr 8 Cyan vorhanden, nicht aber 12, die der Körper, wenn noch unzersetzt, enthalten sollte. Da zu dieser Analyse gröfsere Mengen einer frisch bereiteten, jedenfalls nicht genügend ausgewaschenen Substanz genommen wurden, so fand sich ähnlich wie in TURNBULLS Blau ein Kaliumgehalt, der zu 1.23 % bestimmt werden konnte.

Bemerkt mufs noch werden, dafs vorstehender Abschnitt der Arbeit im Winter des letzten Jahres schon ausgeführt wurde, so dafs es auf diese Weise möglich war, die experimentelle Schwierigkeit des fortgesetzten Kühlhaltens teilweise leichter zu überwinden.

Über Kaliumcupromangancyanid und die analogen Natrium- und Ammoniumverbindungen.

Die durch die vorstehende Arbeit aufgefundene Analogie zwischen Ferroferricyanid und Ferromanganicyanid liefs vermuten, dafs auch zu den von MESSNER[1] dargestellten Verbindungen analoge Verbindungen mit Mangan statt Eisen zu erhalten wären. Allerdings war von vornherein vorauszusehen, dafs die Darstellung nicht konform der von MESSNER beschriebenen gelingen würde und zwar nach folgender Überlegung: Das von MESSNER als Ausgangsmaterial gewählte Ferrocyankalium ist ein sehr beständiges, in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, während das entsprechende Manganocyankalium, wie schon erwähnt, ziemlich unbeständig ist, ja sogar durch Wasser zersetzt wird. Auch die Zugabe von Cyankalium zur Ermöglichung der Lösung war zwecklos, denn sobald das zugegebene Cyankalium durch das in Reaktion tretende Kupfercyanür aufgebraucht war, trat die oben angegebene Zersetzung durch Wasser ebenfalls ein. Es handelte sich also darum, ein anderes Ausgangsmaterial zu finden, das löslich in Wasser, ziemlich beständig, vielleicht die intermediäre Bildung von Manganocyankalium ermöglichen und von dem gleichzeitig ein Überschufs als Lösungsmittel für das zu erwartende Salz dienen konnte. Allen diesen Bedingungen entspricht, wie der Versuch zeigte, das dreifach Kupfercyanürcyankalium $(CuCN)_2(KCN)_6$, welches schon länger bekannt ist. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes mit einer zur Zersetzung nicht ausreichenden Menge eines Mangansalzes, so entsteht ein geringer Niederschlag; das Filtrat liefert beim Erkalten schöne würfelförmige Krystalle. Der Vorgang läfst sich folgendermafsen formulieren; allerdings giebt uns diese Formel nur die angewendeten Substanzen und die erhaltenen Endprodukte an, klärt uns aber in keiner Weise über den inneren Vorgang auf.

$$K_6Cu_2(CN)_8 + 2MnSO_4 = Mn(CN)_2 + 2K_2SO_4 + K_2Cu_2Mn(CN)_6.$$

In der That erweist sich der oben erwähnte Niederschlag schon durch seine leichte Veränderlichkeit als Mangancyanür.

[1] MESSNER, Dissertation (Würzburg 1895).

Zur Bethätigung der angeführten Uberlegung wurde nun der Versuch mit folgenden Mengen ausgeführt: 20 g dreifach Kupfercyanürcyankalium wurden in 60 g Wasser gelöst und diese Lösung kalt mit einer Lösung von 6 g Manganacetat in 40 g Wasser versetzt. Es entstand beim Vermischen ein weifslicher Niederschlag von $Mn(CN)_2$, der sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zusammenballte und leicht abfiltriert werden konnte. Das Filtrat lieferte beim Erkalten, schon bei ganz kurzem Stehen an der Luft, eine grofse Menge würfelförmiger, manchmal an den Ecken abgestumpfter Krystalle, die genau die gleiche Form haben wie die von Messner beschriebene entsprechende Eisenverbindung. Die Krystalle wurden abfiltriert und mit etwas verdünnter Mutterlauge nachgewaschen. Wenn sich unter dem Mikroskop vierseitige Prismen von $(CuCN)_2(KCN)_6$ zeigten, wurde aus der Mutterlauge unter Zugabe von etwas Wasser nochmals unkrystallisiert. Die Krystalle sind rein weifs und, so lange sie noch etwas feucht sind, vollständig beständig, werden jedoch beim anhaltenden Trocknen über Schwefelsäure, durch Oxydation jedenfalls, mifsfarbig und braun. In Wasser sind dieselben vollständig unlöslich und werden auch durch dasselbe, selbst beim Kochen, blofs oberflächlich zerstört. Durch Kochen unter Zugabe von verdünnten Säuren wird die Verbindung vollständig zersetzt. Beim Behandeln mit Sodalösung ebenso wie mit ätzenden Alkalien findet in der Wärme Zerstörung eines grofsen Teiles der Verbindung statt; beim Erkalten wird ein Teil derselben zurückgebildet. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs in einer Portion der Substanz durch Elementaranalyse der Wassergehalt und der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurden; die Verbrennung erfolgte, wie auch sonst immer, unter Zusatz von doppeltchromsaurem Kalium. Eine zweite gleichzeitig abgewogene Menge wurde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Hierin wurde dann das Kupfer als Kupfersulfid ausgefällt, als Kupfersulfür gewogen, das Mangan als Sulfid gefällt und als Manganoxyduloxyd gewogen (nach dem Auflösen und Wiederfällen als Carbonat). Das Filtrat wurde abgedampft und nach dem Verjagen der Ammonsalze das Kalium als Sulfat zur Wägung gebracht. Es ergaben sich hierbei folgende Zahlen für wasserhaltige und umgerechnet für wasserfreie Substanz.

0.2233 g Substanz ergaben 0.1178 g CO_2 und 0.0388 g H_2O.

0.6959 g Substanz ergaben 0.1055 g Mn_3O_4, 0.2213 g Cu_2S und 0.2377 g K_2SO_4.

	Wasserhaltig: %		Wasserfrei: %		Theoretisch: %	Formel:
	I.	II.	I.	II.		
K	15.32	15.33	18.52	18.69	18.79	K_2
Cu	25.39	25.16	30.60	30.57	30.36	Cu_2
Mn	10.98	10.82	13.28	13.16	13.24	Mn
C	14.37	14.30	17.38	17.35	17.35	C_6
N	16.76	16.78	20.28	20.24	20.24	N_6
H_2O	17.37	17.61	—	—	—	

Messner's Kaliumcuproferrocyanid wurde ebenfalls auf ganz analoge Weise aus dreifach Kupfercyanürcyankalium und Ferrosulfat von mir dargestellt.

Der Versuch, aus dreifach Kupfercyanürcyannatrium und Manganacetat bei den gleichen Mengenverhältnissen das dem Kaliumsalz entsprechende Natriumsalz darzustellen, war vergeblich und zwar aus dem später sich ergebenden Grund, daſs das Natriumsalz viel leichter in der Mutterlauge löslich ist. Ich verfuhr nun so, daſs ich 20 g einer 50%igen Kupfercyanürcyannatriumlösung mit 5 g Manganacetat, in möglichst wenig Wasser gelöst, kalt versetzte und erhitzte. Ich erhielt nach dem Filtrieren mit dem Heiſswassertrichter eine reichliche Menge von vierseitigen Prismen, die sich viel beständiger an der Luft erwiesen als die entsprechende Kaliumverbindung. Dies stimmt ja auch sehr gut mit der von Messner gemachten Beobachtung überein, dem es zuerst gar nicht gelingen wollte, das Kaliumcuproferrocyanid nicht oxydiert zn erhalten, während das entsprechende Natriumsalz diesen Miſsstand nicht zeigte.

Das Natriumcupromangancyanid zeigt dieselben Zersetzungen wie das Kaliumsalz und ist ebenfalls gegen Wasser ziemlich unempfindlich, ja es gelingt sogar, gröſsere Menge desselben unter Zersetzung eines Teiles aus Wasser umzukrystallisieren.

Die Analyse wurde in analoger Weise wie beim Kaliumsalz durchgeführt und ergab hierbei:

0.1924 g Substanz 0.0352 g H_2O und 0.1037 g CO_2.
0.4695 g Substanz 0.1593 g Cu_2S, 0.0754 g Mn_3O_4 und 0.1437 g Na_2SO_4.

	Wasserhaltig: %	Wasserfrei: %	Theoretisch: %	Formel:
Na	9.92	12.14	12.01	Na_2
Cu	27.05	33.11	32.90	Cu_2
Mn	11.58	14.18	14.36	Mn
C	15.21	18.61	18.79	C_6
N	17.74	21.71	21.93	N_6
H_2O	18.30	—	—	

Das Natriumcupromanganocyanid läfst sich viel leichter ohne Zersetzung trocknen und aufbewahren als das Kaliumcupromanganocyanid.

Um nun bei der Bereitung des Ammoniumcupromanganocyanids die etwas umständliche und zeitraubende Darstellung des Cyanammoniums zu umgehen, verfuhr ich so, dafs ich zu der noch heifsen Lösung des Natriumsalzes eine kaltgesättigte, äquivalente Mengen von Ammoniumnitrat enthaltende Lösung gab und filtrierte; ich erhielt auf diese bequeme Weise leicht eine gröfsere Menge von sechsseitigen Prismen, die sich als luftbeständig erwiesen. Die Analyse wurde, da sich der Wassergehalt durch eine Verbrennung des Ammoniakwasserstoffes wegen nicht bestimmen liefs, so ausgeführt, dafs eine beliebige Menge der Substanz mit einer 1 %igen Silbernitratlösung im Überschufs und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und das erhaltene Cyansilber nach dem Glühen bis zur Gewichtskonstanz als metallisches Silber gewogen wurde; aus dem Filtrat wurde mittels Natronlauge nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbernitrats das Ammoniak in $^1/_{10}$ Normalsalzsäure übergetrieben und durch Zurücktitrieren bestimmt. Die nach dem Abdestillieren des Ammoniaks zurückgebliebene Flüssigkeit samt dem Niederschlag wurde mit Salzsäure bis zur Lösung versetzt, das Kupfer hieraus zuerst als Sulfid gefällt und nach dem Wiederauflösen in Salzsäure und Wiederfällen mit Kalilauge als Oxyd gewogen, während das Mangan nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes als Carbonat gefällt und als Manganoxyduloxyd zur Wägung gebracht wurde. Es ergaben sich folgende Zahlen für Ammoniumcupromanganocyanid.

		%	Theoretisch: %	Formel:
CN = 0.1313 g	entsprechen	41.99	41.82	$(CN)_6$
NH_4 = 0.0301 g	„	9.61	9.65	$(NH_4)_2$
Cu = 0.1053 g	„	33.66	33.78	Cu_2
Mn = 0.0461 g	„	14.73	14.74	Mn.
0.3128 g.				

Über Kaliumcuprocupricyanid.

Aufser dem bis jetzt verwendeten Kupfercyanürcyankalium existiert noch eines von der Zusammensetzung $(CuCN)_2(KCN)_2$, welches durch Versetzen einer Cyankaliumlösung mit Kupfercyanür im Überschufs leicht sich erhalten läfst. Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich dies gegen Mangan- oder Eisenverbindungen

verhalten würde. Einfach aus praktischen Rücksichten, da nämlich Manganosalze allein, speziell das Manganacetat, beim Erhitzen sich leicht verändern, wurde die Untersuchung mit Ferrosulfat vorgenommen. Eine erkaltete Lösung von einfach Kupfercyanürcyankalium wurde, da der Gehalt nur sehr gering, mit sehr wenig Ferrosulfat (ungefähr 1 g auf 300 ccm Lösung) versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Erhitzen geschah, da beim erstmaligen Versuch, durch Oxydation jedenfalls, blaue Färbungen entstanden, im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome und ebenso die Filtration. Nach dem Erkalten schied sich langsam eine kleine Menge von sechsseitigen Domen ab, die sich bei der Untersuchung von der Zusammensetzung $K_2Cu_2Cu(CN)_6$ erwiesen.

Nachdem auf diese Weise die Existenz eines solchen Salzes nachgewiesen war, das dem Kaliumcupromanganocyanid analog zusammengesetzt ist, mufste es auch gelingen, dasselbe nach dem bei obigem Mangansalz angewendeten Darstellungsverfahren zu erhalten.

Eine 50%ige Lösung von dreifach Kupfercyanürcyankalium wurde in der Kälte mit einer konz. Lösung von eisenfreiem Kupfersulfat vermischt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt, wobei sich ziemlich reichlich Cyan entwickelte. Nach dem Erkalten schied sich eine verhältnismäfsig reichliche Menge von sechsseitigen Domen ab, deren Analyse die nachfolgenden Resultate ergab. Die Analyse wurde mittels Silbernitratlösung auf dem schon öfters angegebenen Wege durchgeführt. Das Kupfer wurde zuerst als Sulfid gefällt und nach dem Wiederauflösen und Fällen mit Natronlauge als Oxyd, das Kalium als Sulfat gewogen. Eine gleichzeitig abgewogene Menge wurde der Verbrennung unterworfen, wobei der Wassergehalt und zur Kontrolle der Kohlenstoffgehalt bestimmt wurden.

0.3670 g Substanz ergaben 0.0534 g H_2O und 0.1958 g CO_2.

0.4976 g Substanz ergaben 0.2379 g CuO, 0.1753 g K_2SO_4 und 0.6509 g Ag, entsprechend 0.1567 g CN.

	Wasserhaltig: %		Wasserfrei: %		Theoretisch: %	Formel:
	I.	II.	I.	II.		
C	14.55	31.49 (C + N)	17.02	36.94 (C + N)	17.03	C_6
N					19.85	N_6
Cu		38.12		44.62	44.68	Cu_3
K		15.79		18.50	18.44	K_2
H_2O	14.56	14.56		—	—	

Nachdem auf diese Weise folgende Verbindungen

$K_2Cu_2Fe(CN)_6$
$K_2Cu_2Mn(CN)_6$
$K_2Cu_2Cu(CN)_6$

dargestellt waren, blieb noch zu versuchen, ob es gelingen würde, mit anderen zweiwertigen Metallen analoge Verbindungen zu erhalten, z. B. mit Nickel oder Kobalt. Es liegen ja hier schon etwas kompliziertere Verhältnisse vor, da sich das entsprechende Cyanmetall, weil löslich, nicht aus dem System entfernt, sondern unter Zersetzung des Kupfercyanürcyankaliums mit Cyankalium sehr beständige Doppelsalze giebt. Vielleicht konnte es gelingen, durch das richtig gewählte Verhältnis von Kupfercyanürcyankalium zu dem betreffenden Metallsalz diesen Mifsstand zu umgehen.

Ich will hier gleich bemerken, dafs die Versuche in der angegebenen Richtung mit stets wechselnden Mengen nicht die erwarteten Resultate ergaben. Wohl aber gelangte ich auf diese Weise zu einer krystallisierenden Doppelverbindung von Kupfercyanürcyankalium und Nickelcyanürcyankalium, deren Bereitungsweise und Analysenzahlen ich hier angeben will. 60 g einer 50%igen Lösung von dreifach Kupfercyanürcyankalium wurden mit 10 g Nickelnitrat, in 10 g Wasser gelöst, versetzt und erhitzt. Das Filtrat lieferte nach dem Erkalten eine kleine Menge von sechsseitigen Tafeln, die je nach raschem oder langsamem Abkühlen kleiner oder gröfser ausfielen. Beim Übergiefsen mit Wasser zeigten die Krystalle schon ein merkwürdiges Verhalten. Unter dem Mikroskop betrachtet, bemerkte man, dafs unter Erhaltung der Form etwas durch das Wasser herausgenommen sei. In der That liefs sich im Filtrat nach dem Verdampfen und Einäschern Nickel und Kalium nachweisen und wurde die Beobachtung durch das Ergebnis der Analyse bestätigt. Es ergab sich nämlich, dafs dieses merkwürdige Verhalten durch die Natur der Verbindung als Doppelsalz begründet sei. Zur Analyse wurden zwei gleichzeitig abgewogene Mengen verwendet, Cyan, Kupfer und Kalium in der schon öfters angegebenen Weise bestimmt und das Nickel, nach dem Fällen als Schwefelnickel, unter Wiederauflösung desselben in Königswasser, Fällen mit Natronlauge und Reduktion im Wasserstoffstrome als metallisches Nickel gewogen.

0.2845 g Substanz ergaben 0.0131 g H_2O und 0.1817 g CO_2.

0.3989 g Substanz ergaben 0.4987 g Ag, entsprechend 0.1200 g CN, 0.0673 g CuO, 0.0488 g Ni und 0.2020 g K_2SO_4.

	Wasserhaltig: % I.	II.	Wasserfrei: % I.	II.	Theoretisch: %		Formel:
C	17.36	37.89	18.19	39.72	18.25	39.53	C_6
N							N_6
Cu		15.04		15.76	15.97		Cu
Ni		14.15		14.82	14.85		Ni
K		28.58		29.92	29.65		K_3
H_2O	4.60	4.60		—	—		

Die gefundenen Zahlen entsprechen also einem Doppelsalz von der Zusammensetzung:

$$\begin{cases} Cu_2(CN)_2.2KCN \\ 2[Ni(CN)_2.2KCN]. \end{cases}$$

Das entsprechende Kobaltdoppelsalz darzustellen, gelang ebenfalls, doch zeigten sich immer blaſsgelbe monokline Krystalle neben den sechsseitigen Blättchen, besonders bei lange fortgesetztem Erhitzen. Bei Zusatz von noch mehr dreifach Kupfercyanürcyankalium und nochmaligem Erhitzen erhielt ich eine vollständig gleichmäſsige Krystallisation von durchsichtigen blaſsgelben monoklinen Krystallen, die sich bei der Analyse als Kobalticyankalium erwiesen, eine Umsetzung, die leicht zu erklären ist. Dieses Kobalticyankalium entsteht nämlich stets beim Erhitzen einer Kobaltcyanürlösung in überschüssigem Cyankalium, Verhältnisse, wie sie hier thatsächlich vorlagen.

Schluſsbemerkung.

Obige Versuche wurden unternommen zur Prüfung der Frage, ob es gelänge, einen Übergang von den Mangancyanverbindungen zu den Eisencyanverbindungen zu finden, ähnlich wie dies Skraup[1] für die Ferro- und Ferricyanverbindungen nachgewiesen hat. Skraup erhielt aus Ferrocyankalium und Ferrichlorid einerseits, anderseits aus Ferricyankalium und Ferrosulfat das gleiche lösliche Berlinerblau

$$\overset{II}{Fe}C_6N_6\overset{III}{Fe}K,$$

das sich nach dem Schema

$$(\overset{II}{Fe}C_6N_6)\begin{matrix} \diagup Fe \\ \diagdown K \end{matrix}$$

als Ferrikaliumferrocyanid oder nach

$$(\overset{III}{Fe}C_6N_6)\begin{matrix} \diagup \overset{II}{Fe} \\ \diagdown K \end{matrix}$$

[1] *Wied. Ann.* **186**, 371.

als Ferrokaliumferricyanid deuten läfst. Analog läfst sich die besprochene Verbindung

$$\overset{III}{Mn_2}(C_6N_6)_2\overset{II}{Fe_3},$$

die bei der Zersetzung mit Alkalien neben Ferrocyankalium, Eisenhydroxydul und Manganhydroxyd liefert, entweder als

Ferromanganicyanid $\begin{matrix} (\overset{III}{Mn}C_6N_6) \\ (\overset{III}{Mn}C_6N_6) \end{matrix} \begin{matrix} \overset{II}{Fe} \\ \overset{II}{Fe} \\ \overset{II}{Fe} \end{matrix}$ oder als

Manganiferroferrocyanid $\begin{matrix} (\overset{II}{Fe}C_6N_6) \\ (\overset{II}{Fe}C_6N_6) \end{matrix} \begin{matrix} \overset{III}{Mn} \\ \overset{II}{Fe} \\ \overset{III}{Mn} \end{matrix}$

deuten, was schliefslich auf das gleiche herauskommen dürfte. Jedenfalls gelangt man auf diesem Wege vom Manganicyankalium zum Ferrocyankalium, da eben die Cyangruppen sich mit dem Eisen zur beständigsten der möglichen Verbindungen zusammenlagern.

Als nun weiter versucht wurde, auch einen Übergang von Cuprocyan- zu Eisencyanverbindungen aufzufinden, erwies sich eine glatte Lösung der Frage unmöglich, da immer überschüssiges Cyankalium vorhanden war, das direkt mit den Eisensalzen Eisencyanverbindungen liefern mufste; doch ergaben die des weiteren angestellten Versuche die Existenz einiger neuer Verbindungen, die sich zum Theil an die von Messner beschriebenen Eisencyanverbindungen anschliefsen, wie oben des näheren ausgeführt wurde, und die anderseits auch Übergänge von Cuprocyanverbindungen zu Manganocyan-, Cupricyan- und Kobalticyanverbindungen bieten.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1895.

Über Doppelhalogenverbindungen von Cäsium, Rubidium, Natrium und Lithium mit Thallium.

Von

J. H. Pratt.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

In den früheren Arbeiten über die Doppelhalogenverbindungen des dreiwertigen Thalliums mit den Alkalimetallen scheinen nur die Kalium- und Ammoniumsalze sorgfältig studiert worden zu sein. Von Cäsium- und Rubidiumsalzen sind nur die beiden Verbindungen $Cs_3TlCl_6.2H_2O$ und $Rb_3TlCl_6.2H_2O$ dargestellt und von Godfrey beschrieben worden, aber durch die vorliegende Untersuchung wurde gefunden, dafs diese Salze mit einem anstatt mit zwei Mol. Krystallwasser krystallisieren.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden höchst sorgfältig und systematisch durchgeführt, um eine möglichst vollkommene Reihe von Doppelsalzen für jeden Typus zu erhalten.

Die dargestellten Salze entsprechen vier Typen, denen auch die früher mit Kalium und Ammonium erhaltenen Doppelsalze angehören. Es sind folgende:

3 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1
$Cs_3TlCl_6.H_2O$	Cs_2TlCl_5	$Cs_3Tl_2Cl_9$	—
—	$Cs_2TlCl_5.H_2O$	—	—
—	—	$Cs_3Tl_2Br_9$	$CsTlBr_4$
—	—	—	$CsTlJ_4$
$Rb_3TlCl_6.H_2O$	$Rb_2TlCl_5.H_2O$	—	—
$Rb_3TlBr_6.H_2O$	—	—	$RbTlBr_4.H_2O$
—	—	—	$RbTlJ_4.2H_2O$
$Na_3TlCl_6.12H_2O$	—	—	—
$Li_3TlCl_6.8H_2O$	—	—	—

Zum Vergleich diene eine Tabelle der früher beschriebenen Kalium- und Ammoniumdoppelsalze:

[1] Ins Deutsche übertragen von K. Baumgärtel, München.

3 : 1	2 : 1	3 : 2	1 : 1
$K_3TlCl_6.2H_2O$	$K_2TlCl_5.3H_2O$	$K_3Tl_2Cl_9.1^1/_2H_2O$	$KTlBr_4$
$(NH_4)_3TlCl_6.2H_2O$	—	$K_3Tl_2Br_9.1^1/_2H_2O$	$KTlJ_4.H_2O$
$(NH_4)_3TlCl_6$	—	—	$(NH_4)TlBr_4.5H_2O$
—	—	—	$(NH_4)TlBr_4.2H_2O$
—	—	—	$(NH_4)TlBr_4$
—	—	—	$(NH_4)TlJ_4$.

Einige interessante Beobachtungen, die bereits an anderen im hiesigen Laboratorium dargestellten Doppelsalzen gemacht wurden, waren auch in den Reihen dieser neuen näher zu beschreibenden Verbindungen deutlich zu erkennen. Mit Cäsium läfst sich nämlich eine vollkommenere Reihe von Salzen als mit den anderen Alkalimetallen darstellen, ebenso nimmt die Leichtigkeit der Bildung und die Zahl der Salze von den Jodiden zu den Chloriden zu. Die ein Alkalimetall mit niedrigem Atomgewicht enthaltenden Salze sind im allgemeinen in Wasser leichter löslich und bilden gröfsere Krystalle mit mehr Krystallwasser als die, welche ein Alkalimetall von höherem Atomgewicht enthalten.

Darstellung: Die Doppelsalze wurden sämtlich erhalten, indem man Lösungen des Thalliumhaloidsalzes mit denen der Alkalihaloidsalze in bedeutend wechselnden Verhältnissen versetzte, eindampfte und zur Krystallisation erkalten liefs. Bei den Bromiden und Jodiden wurden die Bedingungen zur Gewinnung der Doppelsalze durch Hinzufügen geringer Mengen freien Broms und Jods vervollkommnet.

Die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden Krystalle wurden aus der Lösung entfernt, zur Entfernung der Mutterlauge rasch zwischen Filtrierpapier abgeprefst und mit Ausnahme der Natrium- und Lithiumsalze einige Zeit an der Luft stehen gelassen. Die letzteren Salze wurden wegen ihrer Unbeständigkeit, sobald sie frei von Mutterlauge waren, in gut schliefsende Wägeröhrchen gebracht.

Methode der Analyse: Zur Bestimmung des Thalliums wurde das Salz in warmem Wasser gelöst und das Thallium durch Hinzufügen eines geringen Überschusses von Schwefelammon als Sulfür gefällt, filtriert und mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde dann in heifser verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung in einem Platintiegel mit Schwefelsäure eingedampft und dann dieser Tiegel in einem Porzellantiegel über einer kleinen Flamme bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Das Filtrat vom Thalliumsulfürniederschlag wurde ebenfalls mit Schwefelsäure eingedampft, die

Ammoniumsalze vertrieben und das zurückbleibende Alkalisulfat in einem ammoniakhaltigen Luftstrom geglüht. Die Halogene wurden als Silbersalze in besonderen Portionen bestimmt, bei den Jodiden unter Hinzufügen von schwefeliger Säure, um den Verlust an etwa ungebundenem Jod zu verhindern; in allen Fällen war es notwendig, einen grofsen Überschufs von Salpetersäure anzuwenden, um das Silbersalz möglichst rein zu erhalten. Wasser wurde bestimmt, indem man die Substanz in einem Verbrennungsrohr hinter einer Schicht trocknen Natriumkarbonates im trockenen Luftstrom erhitzte, und das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr auffing.

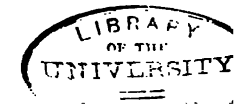
3:1 Cäsium- und Rubidium-Thalliumchloride, $Cs_3TlCl_6.H_2O$ und $Rb_3TlCl_6.H_2O$: Das Cäsiumsalz wird als weifser Niederschlag erhalten, wenn man 0.25 g Thalliumchlorid zu einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid fügt. Der Niederschlag löst sich etwas langsam beim Erwärmen der Lösung und krystallisiert beim Erkalten aus. Die Möglichkeit der Bildung ist sehr beschränkt, da schon 3 g Thalliumchlorid mit 50 g Cäsiumchlorid das Salz Cs_2TlCl_5 geben. Das Salz ist in heifsem Wasser löslich, aus der Lösung krystallisiert aber $Cs_3Tl_2Cl_9$.

Das Rubidiumsalz bildet sich unter weit leichteren Bedingungen. Man erhält es, wenn man 1.5 bis zu 25 g Thalliumchlorid zu einer Lösung von 40 g Rubidiumchlorid fügt. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, giebt aber beim Wiederauskrystallisieren ein anderes Salz $Rb_2TlCl_5.H_2O$. Beide Salze sind wie alle Salze (mit einer Ausnahme) weifs. Von jeder Substanz wurden zwei verschiedene Ausbeuten analysiert und zwar mit folgenden Resultaten:

	A	B I	B II	Berechnet für $Cs_3TlCl_6.H_2O$
Cäsium . .	48.44	48.05	48.33	47.84
Thallium .	24.21	24.45	24.37	24.46
Chlor . .	25.37	25.53	—	25.54
Wasser . .	2.74	1.97	—	2.16

	A	B	Berechnet für $Rb_3TlCl_6.H_2O$
Rubidium . .	—	36.54	37.09
Thallium . .	29.02	29.65	29.50
Chlor . . .	30.99	31.17	30.81
Wasser . . .	2.51	1.72	2.60

Das Cäsiumsalz wurde in haarfeinen, für die Messung zu kleinen Krystallen erhalten. Das Rubidiumsalz krystallisierte in dünnen


LIBRARY OF THE UNIVERSITY

hen mit rhombischem Umrifs. Unter dem Mikroskop zeigten
ıe Auslöschung parallel den Axen und im konvergenten Licht
Bisektrix auf der einen Seite des Gesichtsfeldes. Die optische
war rechtwinklig zur Hauptaxe; man kann somit auf mono-
System schliefsen.

:1 Cäsium- und Rubidium-Thalliumchloride, Cs_2TlCl_5,
$Cl_5.H_2O$ und $Rb_2TlCl_5.H_2O$. Das wasserfreie Cäsiumsalz bildet
wenn 5—8 g Thalliumchlorid zu einer etwas konz. Lösung
00 g Cäsiumchlorid und das wasserhaltige Salz, wenn 8—15 g
umchlorid zu einer verdünnteren Lösung von 100 g Cäsium-
d gegeben werden. Die Bildung des Rubidiumsalzes wurde
chtet, wenn 1.25—18 g Rubidiumchlorid zu einer ziemlich
Lösung von 30 g Thalliumchlorid gefügt wurden. Die zwei
rhaltigen Salze sind weifs, das wasserfreie blafsgrün. Die
nsalze sind in heifsem Wasser leicht löslich, aus der Lösung
llisiert aber das Salz $Cs_3Tl_2Cl_9$. Das Rubidiumsalz krystalli-
aus Wasser unverändert wieder aus. Von zwei verschiedenen
uten wurden folgende Analysen gemacht:

	A	B I	B II	Berechnet für Cs_2TlCl_5
Cäsium . .	—	40.46	40.17	41.07
Thallium .	31.11	31.82	31.62	31.52
Chlor . .	27.19	27.30	27.20	27.41
Wasser . .	0.81	—	0.81	—

Die geringe Menge Wasser, die in den Analysen gefunden
und ungefähr $^1/_4$ Molekül H_2O entspricht, war jedenfalls von
Krystallen mechanisch eingeschlossen.

	A I	A II	B	C	Berechnet für $Cs_2TlCl_5.H_2O$
Cäsium .	40.03	39.84	40.30	39.85	39.97
Thallium .	30.75	30.71	31.11	30.98	30.65
Chlor . .	26.85	—	26.56	26.93	26.67
Wasser .	—	—	2.88	2.37	2.71.

	A	B	Berechnet für $Rb_2TlCl_5.H_2O$
Rubidium . .	29.09	28.97	29.97
Thallium . .	35.94	35.74	35.76
Chlor . . .	30.74	30.97	31.11
Wasser . . .	3.34	—	3.16.

Die Krystalle von Cs_2TlCl_5 bildeten Nadeln, die für die Messung
ein waren.

$Cs_2TlCl_5.H_2O$ und $Rb_2TlCl_5.H_2O$ krystallisieren orthorhombisch. Sie sind sich in ihrem Habitus ähnlich und zeigen die in Figur 1 u. 2 abgebildeten Formen. Die beobachteten Flächen sind folgende:

a: 100 *m*: 110 *d*: 011 *e*: 102.

Die Krystalle des Cäsiumsalzes waren nur 4—6 mm lang, aber ihre glatten Flächen geben im Goniometer eine gute Reflektion. Das Axenverhältnis ist folgendes:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.6762 : 1 : 0.6954.$$

		Gemessen	Berechnet
$d \wedge d$	$011 \wedge 0\bar{1}1$	*70°	
$m \wedge m$	$110 \wedge 1\bar{1}0$	*68° 22′	
$m \wedge a$	$110 \wedge 100$	34° 3′ 30″	34° 11′
$a \wedge e$	$100 \wedge 102$	62° 51′	62° 44′
$m \wedge d$	$110 \wedge 011$	71° 14′; 71° 16′.	71° 12′
$d \wedge e$	$011 \wedge 102$	43° 9′	43° 16′
$e \wedge e$	$102 \wedge \bar{1}02$	54° 6′	54° 32′

Vom Rubidiumsalz wurden Krystalle von ca. 1.5—4 mm Länge erhalten. Ihr Axenverhältnis ist:

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.6792 : 1 : 0.7002.$$

		Gemessen	Berechnet
$d \wedge d$	$011 \wedge 0\bar{1}1$	*69° 36′	
$m \wedge m$	$110 \wedge 1\bar{1}0$	*68° 7½′	
$m \wedge a$	$110 \wedge 100$	34° 4′; 34° 9′; 34° 5′	34° 4′
$a \wedge e$	$100 \wedge 102$	62° 52½′	62° 49′
$m \wedge d$	$110 \wedge 011$	71° 26′; 71° 23′	71° 21′
$d \wedge e$	$011 \wedge 102$	43° 19′	43° 4½′
$e \wedge e$	$102 \wedge \bar{1}02$	54° 15′	54° 22′

3 : 2 Cäsium-Thalliumchlorid, $Cs_3Tl_2Cl_9$. — Die Bedingungen, unter denen dieses Salz erhalten werden kann, sind sehr günstige: Fügt man 5—29 g Cäsiumchlorid zu einer Lösung von

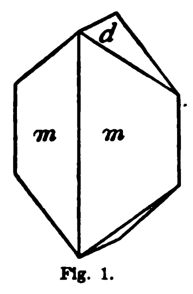


Fig. 1.

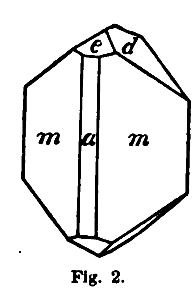


Fig. 2.

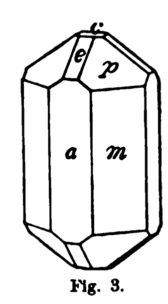


Fig. 3.

40 g Thalliumchlorid, so entsteht ein schwerer, weifser Niederschlag. Derselbe löst sich leicht beim Erwärmen der Lösung und krystallisiert in schlanken hexagonalen, von der Pyramide begrenzten

Prismen. Ist das Gewichtsverhältnis des Cäsiumchlorides zum Thalliumchlorid 30 : 50 g, so erhält man ein in hexagonalen Tafeln krystallisierendes Salz. Die Analysen dieser Tafeln stimmen nicht ganz genau mit der Theorie überein, aber es ist sicher, dafs das Salz identisch ist mit jenem prismatischen Salz von anderem Krystallhabitus. Die etwas hoch gefundenen Prozente vom Cäsium und die entsprechend niedrigeren vom Thallium rühren wahrscheinlich von geringen Krystalleinschlüssen her, die man mit dem Mikroskop beobachten konnte. Das Salz ist weifs, luftbeständig und läfst sich aus Wasser unverändert umkrystallisieren. Die hier gegebenen Analysen stammen von verschiedenen unter mannigfach veränderten Bedingungen erhaltenen Ausbeuten.

	Cäsium	Thallium	Chlor	Wasser
A	34.93			0.65
B	35.09	35.64—35.51	28.09—27.99	
C			28.06	0.95
D		35.68		
E	35.03	35.69	28.06	
F (Tafeln)	36.64	33.85	28.15	
G (Tafeln)	36.18	34.46	28.18	0.61
Berechnet für $Cs_3Tl_2Cl_9$	35.42	36.22	28.36	

Das bei der Analyse gefundene Wasser war wahrscheinlich mechanisch eingeschlossenes Dekrepitationswasser.

Die prismatische Modifikation dieses Salzes zeigte nur die Formen des Prismas $10\bar{1}0$ und der Pyramide $10\bar{1}1$.

Axe $c = 0.82566$, $0001 \wedge 10\bar{1}1 = 43^{\circ}\,37'\,50''$.

	Gemessen	Berechnet
$p \wedge p$ $10\bar{1}1 \wedge 01\bar{1}1$	$*40^{\circ}\,21'$	
$m \wedge p$ $10\bar{1}0 \wedge 10\bar{1}1$	$46^{\circ}\,21^1/_2'$; $46^{\circ}\,22'$	$46^{\circ}\,22'$

Schnitte parallel zur Basis zeigten im konvergenten polarisierten Lichte die normale einaxige Interferenzfigur, mit schwach negativer Doppelbrechung. Die Krystalle konnten sehr gut als 60 gradige Prismen zur Bestimmung der Brechungsindices benutzt werden. Man erhielt folgende Resultate:

	Rot Li	Gelb Na	Grün Tl
$\omega =$	1.772	1.784	1.792
$\varepsilon =$	1.762	1.774	1.786

3:1 Rubidium-Thalliumbromid, $Rb_3TlBr_6.H_2O$. — Dieses Salz wurde erhalten, wenn man 1.5—24 g Thalliumbromid zu einer sehr konz. Lösung von 50 g Rubidiumbromid gab. Es krystallisiert in schönen goldgelben Krystallen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und beim Umkrystallisieren das Salz 1:1 geben. Mit grofser Sorgfalt suchte man ein 2:1 und ein 3:2 Rubidiumsalz zu erhalten, allein ohne Erfolg. Mehrere verschiedene Ausbeuten, die unter den verschiedensten Bedingungen erhalten wurden, wurden analysiert und gaben folgende Resultate:

	Rubidium	Thallium	Brom	Wasser
A.	28.57		49.29	2.49
B.		20.39	49.66	
C.	28.18	20.59		
D.	28.03	20.16	49.42	
E.	27.70	20.33	50.28	
F.		20.64		
G.	26.56	21.17	50.49	
Berechnet für $Rb_3TlBr_6.H_2O$	26.76	21.28	50.08	1.88

Die etwas zu hoch gefundenen Prozente vom Rubidium und die niedriger gefundenen vom Thallium in den vier ersten Analysen rühren jedenfalls von dem grofsen Überschufs an Rubidiumbromid in den konz. Lösungen her, aus denen die Krystalle erhalten wurden. Fügte man mehr Thalliumbromid hinzu, so erhielt man in verdünnteren Lösungen bessere Krystalle, die mit der Theorie sehr gut übereinstimmende Prozente ergaben.

Das Salz krystallisiert tetragonal. Man erhielt nach beiden Seiten ausgebildete Krystalle bis zur Länge von 6 mm. Die beobachteten Flächen sind:

a:100 *m*:110 *p*:111 *c*:001 *e*:101.

Der Habitus ist aus Figur 3 ersichtlich.

Axe $\dot{c}$ = 0.80728; 001 ∧ 101 = 38° 54′ 45″.

		Gemessen	Berechnet
e∧*e*	$\bar{1}$01 ∧ 101	*77° 49½′	
a∧*e*	100 ∧ 101	51° 6′; 51° 2′; 51° 3½′	51° 5½′
a∧*p*	100 ∧ 111	57° 52′; 57° 54′; 57° 53′	57° 52′
e∧*p*	101 ∧ 111	32° 5′; 32° 12′	32° 8′
c∧*p*	001 ∧ 111	48° 51′; 48° 55′	48° 46′
m∧*p*	110 ∧ 111	41° 7′; 4° 14′	41° 13′

Die Krystalle zeigen eine schwach negative Doppelbrechung.

3:2 Cäsium-Thalliumbromid, $Cs_3Tl_2Br_9$. — Dieses Salz wurde in gelblichroten Krystallen erhalten, wenn man 1—15 g Thalliumbromid zu einer Lösung von 50 g Cäsiumbromid gab. Man erhielt es immer in kleinen gestreiften Krystallen, die für eine Messung nicht geeignet waren. Es ist luftbeständig und krystallisiert aus Wasser unverändert wieder aus. Analysen von verschiedenen Ausbeuten ergaben folgende Resultate:

	A	B	C	D	Berechnet für $Cs_3Tl_2Br_9$
Cäsium . . .		26.52	26.14		26.13
Thallium . .	27.36	27.21	27.28		26.72
Brom . . .	47.24	47.14	47.08	47 27	47.15

1:1 Cäsium- und Rubidium-Thalliumbromide, $CsTlBr_4$ und $RbTlBr_4.H_2O$. — Diese beiden Salze haben fast dieselbe blafsgelbe Farbe. Die Rubidiumverbindung behält Glanz und Farbe viel besser als die andere, sie krystallisiert aus Wasser unverändert, während das Cäsiumsalz beim Verdampfen seiner Lösung Krystalle von $Cs_3Tl_2Br_9$ bildet. Das Cäsiumsalz wurde erhalten, wenn man 2—10 g Cäsiumbromid zu 40 g Thalliumbromid, und das Rubidiumsalz, wenn man 3—24 g Rubidiumbromid zu 40 g Thalliumbromid gab. Analysen von mehreren verschiedenen Ausbeuten ergaben folgende Resultate:

	A	B	C	D	Berechnet für $CsTlBr_4$
Cäsium . . .	19.14			20.44	20.25
Thallium . .	32.36	31.79	32.04		31.05
Brom . . .	47.76		48.39	48.88	48.70

	A	B	C	Berechnet für $RbTlBr_4.H_2O$
Rubidium . .	13.77	13.41	13.91	13.63
Thallium . .	32.18			32.51
Brom . . .	50.06		50.30	50.99
Wasser . . .	3.80			2.87

Beide Salze krystallisieren regulär; die einzige beobachtete Form ist der Würfel.

1:1 Cäsium- und Rubidium-Thalliumjodid, $CsTlJ_4$ und $RbTlJ_4.2H_2O$. — Beide Salze wurden aus Lösungen erhalten, welche einen grofsen Überschufs von Thalliumjodid und auch von Alkalijodid enthielten, so dafs von diesen beiden Metallen kein anderer Typus von Doppeljodiden dargestellt werden konnte. Da das Thalliumjodid in Wasser sehr schwer löslich ist, wandte man alkoholische Lösungen

an, in denen Thalliumjodid im Überschufs vorhanden war. Die Salze sind hochrot und von bedeutendem Glanz, der sich aber an der Luft langsam verliert. Beide werden durch Wasser zersetzt. Mehrere verschiedene Ausbeuten ergaben folgende analytische Resultate:

	A	B	C	Berechnet für $CsTlJ_4$
Cäsium . . .	16.57	16.38		15.74
Thallium . .	24.09	24.04		24.14
Jod		59.48	59.67	60.12

	A	B	Berechnet für $RbTlJ_4.2H_2O$
Rubidium . . .	10.34	9.78	10.26
Thallium . . .	24.98	25.23	24.47
Jod	60.38—60.32	60.79	60.94
Wasser	4.50		4.32

Die Salze krystallisieren regulär. Die gewöhnliche Form ist der Würfel mit dem Oktaëder als Abstumpfung.

3:1 Natrium- und Lithium-Thalliumchlorid, $Na_3TlCl_6.12H_2O$ und $Li_3TlCl_6.8H_2O$. — Mit diesen beiden Metallen konnte nur ein Tyus von Doppelsalzen erhalten werden, wahrscheinlich existiert auch kein weiterer, denn die Bedingungen wurden sorgfältigst und ganz systematisch ergründet.

Wegen der bedeutenden Löslichkeit dieser Salze, besonders des Lithiumsalzes, konnte nur mit sehr konz. Lösungen von mehr oder weniger Sirupdicke gearbeitet werden, deshalb wurde auch zu viel Alkali und zu wenig Thallium gefunden. Die Salze sind durchscheinend und farblos, wenn man sie frisch aus der Mutterlauge nimmt, aber beim Liegen an der Luft wird das Natriumsalz undurchsichtig und das Lithiumsalz zerfliefst. Die Analysen verschiedener Ausbeuten ergaben folgendes:

	A	B	Berechnet für $Na_3TlCl_6.12H_2O$
Natrium	11.13	10.48	9.83
Thallium	27.79	28.39	29.06
Chlor	31.23	30.45	30.34
Wasser		29.75	30.77

	A	B	C	D	Berechnet für $Li_3TlCl_6.8H_2O$
Lithium . . .	3.71	3.79	3.73	3 78	3.61
Thallium . .	34.51				35.06
Chlor	36.09	36.01	36.40	36.31	36.59
Wasser . . .	25.14 [1]				24.74

[1] Aus der Differenz.

Wegen der Unbeständigkeit des Natrium- und Lithiumsalzes konnten keine krystallographischen Messungen unternommen werden.

Wiederholte Versuche, Lithium- und Natrium-Thalliumbromide darzustellen, waren völlig erfolglos. Deshalb wurden auch Versuche, die entsprechenden Jodide zu gewinnen, ganz unterlassen.

Der Verfasser kann nicht umhin, Herrn Professor H. L. Wells für seine wertvollen Ratschläge bei dem chemischen Teil, und Herrn Professor S. L. Penfield für seine gütige Unterstützung bei dem krystallographischen Teil der vorliegenden Arbeit seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Sheffield Scientific School, Dezember 1894.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1895.

Über die Flüchtigkeit des Chromsäureanhydrides.

Von

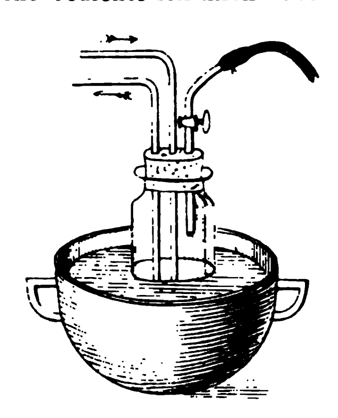
HENRYK ARCTOWSKI.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Bekanntlich kann das Chromsäureanhydrid leicht geschmolzen werden, ohne dafs es sich zersetzt; bei der geringsten Steigerung der Temperatur tritt jedoch eine stürmische Sauerstoffentwickelung ein. Gleichzeitig entwickeln sich rote Dämpfe, die, auf einem kalten Gegenstand kondensiert, ganz die Eigenschaften des Chromsäureanhydrides zeigen. Man kann nun wahrscheinlich annehmen, dafs entweder das Chromsäureanhydrid sich verflüchtigt, oder dafs das Auftreten roter Dämpfe einfach einem mechanischen Mitreifsen zuzuschreiben ist, oder endlich, was das wahrscheinlichste ist, dafs beide Ursachen zugleich wirken.

Es erschien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob das Chromsäureanhydrid wirklich verflüchtigt werden kann.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich nebenstehenden Apparates.



Er besteht im wesentlichen aus einem vollkommen trockenen Kolben, in welchem sich einige Krystalle trockenen Chromsäureanhydrids befinden. Durch den Stopfen geht eine enge, U-förmig gebogene Röhre, durch welche ein möglichst schneller Wasserstrom

[1] Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von K. BAUMGÄRTEL.

fliefst; eine zweite Röhre verbindet den Kolben mit einer Pumpe. Der Stopfen mufs vollkommen dicht schliefsen, um den engen Raum, in welchem sich die Chromsäuredämpfe ausbreiten können, möglichst luftleer zu machen. Der Kolben befindet sich in einem Olbade.

Es war unumgänglich notwendig, im Apparat ein Vakuum zu erzeugen; denn selbst wenn man das Chromsäureanhydrid mit der gröfsten Sorgfalt vorher getrocknet hat, ist es doch in Wirklichkeit fast unmöglich, dasselbe in den Kolben zu bringen, ohne dafs es Spuren von Wasser anzieht. Unter Anwendung der ebengenannten Vorsichtsmafsregel kann das Anhydrid längere Zeit dem Vakuum ausgesetzt werden, bevor man es erwärmt.

Ich erhitzte den Apparat auf allmählich steigende Temperaturen und erzeugte im Kolben während der ganzen Dauer des Versuches ein Vakuum von ca. 0.016 m.

Nachdem ich 20 Stunden auf ungefähr 110—130° C. erwärmt hatte, bemerkte ich einige winzige Nädelchen an der Biegung des kalten Rohres. Ich nahm deshalb den Versuch nochmals auf und nach viertägigem Erwärmen auf ca. 125° hatten sich zahlreiche ganz kleine, etwa 2 mm lange rote Nadeln an der kalten Röhre und dem aus dem Ölbade herausragenden, verhältnismäfsig kalten Teil der Gefäfswand angesetzt.

Das Chromsäureanhydrid ist also schon weit unter seinem Schmelzpunkt flüchtig.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 1. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1895.

Synthese einiger Erzmineralien und analoger Metallverbindungen durch Auflösen und Krystallisierenlassen derselben in geschmolzenen Metallen.

Von

FRIEDRICH ROESSLER.

Mit 34 Figuren im Text.

Bei der künstlichen Darstellung von Mineralien auf trockenem Wege hat man häufig mit Erfolg einen Schmelzflufs angewendet, welcher, ohne Einflufs auf die chemische Zusammensetzung des Minerals, dasselbe bei höherer Temperatur gelöst enthält und beim langsamen Erkalten ihm Gelegenheit bietet, sich in Krystallen abzuscheiden.[1]

So hat ROSE mittels des Phosphorsalzes SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3 in krystallisierten Tridymit, resp. Anatas und Hämatit übergeführt.[2] EBELMEN hat Borsäure und Borax in mehreren Fällen als Schmelzmittel zu Krystallisationszwecken benutzt.[3]

BOURGEOIS wendet ein Gemenge gleicher Teile von Chlornatrium und Chlorkalium als Schmelzflufs an, um Karbonate, wie Calcit, Witherit, Strontianit, darin krystallisieren zu lassen.[4]

MARGOTTET endlich hat den Schwefel als Schmelzflufs zur Darstellung krystallisierten Schwefelsilbers und Rotgüldigerzes benutzt.[5] Bekannt ist die Darstellung krystallisierten Siliciums durch Auflösen desselben in Zink, des krystallisierten Bors durch Auflösen in Aluminium, sowie die Abscheidung des im geschmolzenen Eisen gelösten Kohlenstoffes als Graphit. Hierher gehört auch die von MOISSAN ausgeführte Darstellung des Diamants durch Auskrystallisieren des Kohlenstoffes aus Eisen unter hohem Druck.[6]

Aufser den zuletzt genannten Fällen sind Metalle noch sehr selten als „agent minéralisateur", wie französische Forscher derartige Substanzen nannten,[7] benutzt worden.

---

[1] DOELTER, *Chem. Miner.* S. 120.

[2] Ebendaselbst.

[3] MEUNIER, *Les méthodes de synthèse en minéralogie*, S. 142.

[4] Ebendaselbst S. 136. [5] Ebendaselbst S. 151.

[6] *Compt. rend.* **116**, 218.

[7] MEUNIER, *Les méthodes de synthèse en minéralogie*, S. 134.

Im folgenden soll nun eine Reihe von Versuchen beschrieben werden, welche den Zweck verfolgen, Verbindungen verschiedener Schwermetalle, und zwar zunächst Sulfide und Selenide, dadurch krystallisiert zu erhalten, dafs man sie im Überschufs des betreffenden Metalles löst und beim Erkalten der geschmolzenen Masse sich wieder abscheiden läfst.

Die erste Anregung zu diesen Untersuchungen gaben folgende Beobachtungen und Vorversuche, welche ich im Laboratorium der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. zu machen Gelegenheit hatte. Man hat dort mehrfach gefunden, dafs als unrein beanstandetes Scheidesilber, sowie einige Sorten Hüttensilber geringe Mengen Schwefel oder Selen enthalten, welche seine technische Brauchbarkeit beeinträchtigen, indem sie es leicht brüchig machen. Auch äufserlich sind solche schwefelhaltige Barren daran zu erkennen, dafs ihre Oberfläche nicht spiegelglatt ist, wie die des reinen Silbers, sondern krystallinische, reliefartig hervortretende Zeichnungen zeigt. Löst man solches Silber in heifser, konz. Salpetersäure, so läfst sich Schwefel und Selen in der Lösung als Schwefelsäure, resp. selenige Säure, nachweisen. So fand man in Mansfelder Silber 0.016 % S und 0.0003 % Se, in Silber von Pertusola in Oberitalien 0.0095 % Se, in unreinem Scheidesilber, gewonnen aus Mansfelder Anodenschlämmen, 0.195 % Se. Löst man aber solches Silber in kalter, verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.), so hinterbleibt nicht etwa gelber Schwefel und rotes Selen, sondern ein körniger, metallisch glänzender, schwarzer Rückstand von Schwefelsilber, resp. Selensilber. Derselbe macht den Eindruck eines Krystallpulvers, zeigt aber unter dem Mikroskop keine erkennbaren Krystallformen. In der abfiltrierten Lösung läfst sich kein Schwefel oder Selen nachweisen. Auch bei der elektrolytischen Auflösung schwefelhaltigen Silbers hinterbleibt derselbe Rückstand bei Benutzung einer schwach salpetersauren Lauge, welche ebenfalls frei von Schwefelsäure bleibt.

Zur Bestätigung dieser Beobachtungen wurden folgende synthetische Versuche gemacht. 50 g feiner Silberkryställchen wurden mit 0.5 g Schwefel gemischt, im Tiegel zusammengeschmolzen und in Wasser ausgegossen. 20 g wurden in heifser Salpetersäure gelöst, der Schwefelgehalt als $BaSO_4$ bestimmt, und daraus der Gehalt an Schwefelsilber berechnet. In einer zweiten Menge von 20 g, die, um schneller gelöst zu werden, platt gewalzt waren, wurde das Schwefelsilber direkt als der Rückstand bestimmt, der beim Auflösen in verdünnter, kalter, Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) blieb. In

20 g fanden sich 1.3110 g $BaSO_4$ = 0.97 % S. Daraus berechnet sich der Schwefelsilbergehalt auf 7.50 %. Gefunden wurden 7.18 %, nämlich 0.6690 g Rückstand in 20 g.

Dafs die hier angegebenen Werte für die wirklich gefundene und die aus dem Schwefelgehalt berechnete Menge Schwefelsilber nicht genauer übereinstimmen, hat seinen Grund mit darin, dafs, wie sich bei späteren Versuchen zeigte, das Schwefelsilber nicht in der ganzen Masse gleichmäfsig verteilt ist.

Ein analoger Versuch wurde mit 25 g Silber und 0.3 g Selen angestellt. Der Selengehalt des Silbers läfst sich in diesem Falle sehr bequem als selenigsaures Silber bestimmen, da dieses in Wasser so gut wie unlöslich ist. Man dampft zu diesem Zwecke die salpetersaure Lösung zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf und wägt den filtrierten Rückstand auf einem gewogenen und bei 100° getrockneten Filter.

Es fanden sich in 8.69 g, die in heifser Salpetersäure gelöst wurden, 0.3945 g Ag_2SeO_3 = 1.03 % Se. Daraus berechnet sich der Gehalt an Selensilber auf 3.88 %. Gefunden wurden 4.06 %, nämlich in 9.48 g 0.3845 g Rückstand beim Auflösen in kalter, verdünnter Salpetersäure.

In beiden Fällen liefs sich beim Auflösen in kalter verdünnter Säure in derselben kein Schwefel oder Selen nachweisen. Die Versuche zeigen also, dafs aller im Silber enthaltene Schwefel, ebenso wie das Selen, sich beim Erkalten in der Masse des Silbers als Schwefelsilber, resp. Selensilber, abscheidet.

Es schien nun naheliegend, die hier beobachtete Abscheidung eines Schwefelmetalles in der Masse des geschmolzenen Metalles zur Synthese von krystallisierten Schwefel- resp. Selenverbindungen zu benutzen. Um zunächst die Vorgänge bei der Lösung und Ausscheidung der Verbindung im geschmolzenen Metall klar zu legen, und die Frage zu studieren, wieweit dabei überhaupt die Bildung von Krystallen möglich ist, wurde eine Anzahl Schmelzungen von Silber mit wechselnden Mengen von Schwefel und Selen gemacht.

Die im folgenden zu beschreibenden Schmelzversuche wurden fast alle in dem Rösslerschen Gasöfchen angestellt. Das Prinzip desselben ist, wie bekannt, einmal die erzeugte Wärme möglichst an dem Punkt, an welchem sie gebraucht wird, d. h. um den Schmelztiegel, zu konzentrieren und möglichst wenig Wärme nach aufsen dringen zu lassen, zweitens die zum Verbrennen des Leuchtgases nötige Luft durch die abziehenden Verbrennungsgase vor-

zuwärmen. Bei einiger Übung kann man leicht durch Änderung der Luft- und Gaszufuhr die Temperatur in dem Ofen regulieren. Man kann in demselben in ca. 15 Minuten Goldschmelzhitze (ca. 1050°) erzielen und bei längerem Brennen eine Legierung von 85 % Au und 15 % Pt schmelzen (ca. 1200°). Wendet man geprefste Luft an, so kann man leicht die Schmelztemperatur des Palladiums (ca. 1400°) erreichen. Die erzeugten Temperaturen können durch das Schmelzen von Legierungen von bekanntem Schmelzpunkt kontrolliert und dazu Legierungen von Gold und Platin nach der bekannten Skala von Prinsep verwendet werden. Ist der Ofen einmal heifs, so hält er die Hitze lange fest, ein Umstand, der sehr wesentlich ist, wenn es sich darum handelt, geschmolzene Metalle langsam erkalten zu lassen.

Bei einigen Schmelzversuchen wurde auch mit Vorteil ein Muffelofen angewendet, wie er zum Abtreiben der Gold- und Silberproben benutzt wird. Da die Temperatur in dem vorderen Teil der Muffel keine Silberschmelzhitze erreicht, am hinteren Ende derselben aber Goldschmelzhitze übersteigt, so bietet dieser Ofen den Vorteil, zu gleicher Zeit über eine Reihe verschiedener Hitzegrade verfügen zu können. Auch gestattet derselbe leichter, die Vorgänge beim Schmelzen zu beobachten. Zur Erzielung sehr hoher Temperaturen wurde ein Koksofen mit Gebläse nach Deville benutzt. Schmelzungen mit gröfseren Mengen Metall wurden in gewöhnlichen Silberschmelzöfen mit Koksfeuer ausgeführt.

Schwefel- und Selenverbindungen.

Schwefelsilber und Selensilber im Silber.

Es wurden in dem oben beschriebenen Gasofen je 20 g Feinsilber in einem kleinen Tiegel von feuerfestem Thon unter Borax eingeschmolzen und in dasselbe wechselnde Mengen von Schwefelsilber (2—30 %) eingetragen. Das Schwefelsilber war teils auf nassem Wege, teils durch Zusammenschmelzen von elektrolytisch ausgefällten Silberkryställchen mit überschüssigem Schwefel unter Borax erhalten. Es sank in dem Borax sofort unter, so dafs ein Verbrennen von Schwefel ziemlich ausgeschlossen war. Der Tiegel wurde eine halbe Stunde in heller Rotglut gehalten und während etwa zwei Stunden im Ofen langsam erkalten lassen. Der so erhaltene König wurde durchsägt. Mit zunehmendem Schwefelsilbergehalt wurde der Bruch rauher und die Farbe desselben, wie die der Schnittfläche, dunkler.

Betrug die eingetragene Menge des Schwefelsilbers mehr als etwa 20 %, so erschien der Durchschnitt nicht mehr homogen, sondern es zeigten sich in demselben mehrere dunkle Flecke und obenauf eine dunkle Schicht. Beim Auflösen der Könige in verdünnter, kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) hinterblieben regelmäfsig glänzende, schwarze Körperchen, die jedoch niemals krystallisiert waren, sondern unter dem Mikroskop unregelmäfsige, abgerundete, erstarrten Tropfen ähnliche Formen zeigten (Fig. 1).

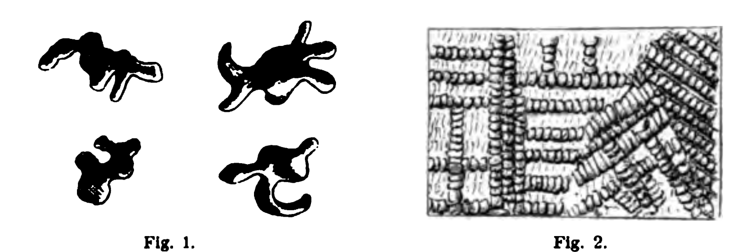


Fig. 1. Fig. 2.

Obwohl also die Darstellung von Krystallen auf diese Weise nicht zu gelingen schien, wurden einige gröfsere Schmelzungen gemacht, um zunächst zu versuchen, Einblick in die Vorgänge beim Erstarren der Metallösung zu gewinnen. Eine Lösung von Schwefelsilber in Silber erwies sich aus folgenden Gründen zu solchen Versuchen als sehr geeignet. Erstens lassen sich wegen des Farbenunterschiedes zwischen dem weifsen Silber und dem schwarzen Schwefelsilber die Erscheinungen auf der Schnittfläche gut beobachten. Ferner wird Silber von kalter, verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) leicht gelöst, während Schwefelsilber nicht angegriffen wird. Drittens liegt der Schmelzpunkt des Silbers (ca. 950°) ziemlich entfernt von dem des Schwefelsilbers (ca. 850°).

Es wurden nun folgende drei Schmelzungen gemacht.

Schmelzung I. 400 g elektrolytisch ausgefällte Feinsilberkryställchen wurden mit 1 g Schwefel (entsprechend ca. 2 % Schwefelsilber) innig gemischt, unter Borax eingeschmolzen und langsam erkalten lassen.

Schmelzung II. 300 g Silber mit 20 g Schwefel (entsprechend ca. 50 % Schwefelsilber) wurden ebenso eingeschmolzen und langsam erkalten lassen.

Schmelzung III. 300 g Silber mit 20 g Schwefel (entsprechend ca. 50 % Schwefelsilber) wurden durch Ausgiefsen in eine kalte eiserne Form rasch erkalten lassen.

Die erhaltenen Könige wurden durchschnitten, die Schnittflächen poliert und mit konz. Salpetersäure angeätzt. Sie boten folgende charakteristische Erscheinungen.

König I, ca. 2 % Schwefelsilber enthaltend, zeigte auf seiner Oberfläche die krystallinischen Zeichnungen, wie sie an unreinem Silber beobachtet werden, in hervorragendem Maſse (Fig. 2). Die Schnittfläche erschien dem unbewaffneten Auge homogen und silberweiſs. Mit dem Mikroskop lieſsen sich aber zu unregelmäſsigen Linien angeordnete dunkle Punkte erkennen, die zwischen rein weiſsen Flächen ein feines Netzwerk bildeten (Fig. 3).

König II, ca 50 % Schwefelsilber enthaltend, zeigte zwei scharf abgegrenzte Teile, oben eine schwarze Schicht, etwa ein Drittel der ganzen Masse, und darunter eine helle Schicht, in welcher mehrere schwarze Einschlieſsungen von unregelmäſsiger Gestalt saſsen (Fig. 4). Unter dem Mikroskop zeigte sich, daſs der ganze helle Teil des Königs mit schwarzen Körperchen durchsetzt war, die aber weder eine bestimmte Gestalt, noch eine bestimmte Anordnung erkennen lieſsen. Ebenso saſsen in der oberen dunklen Schicht einige

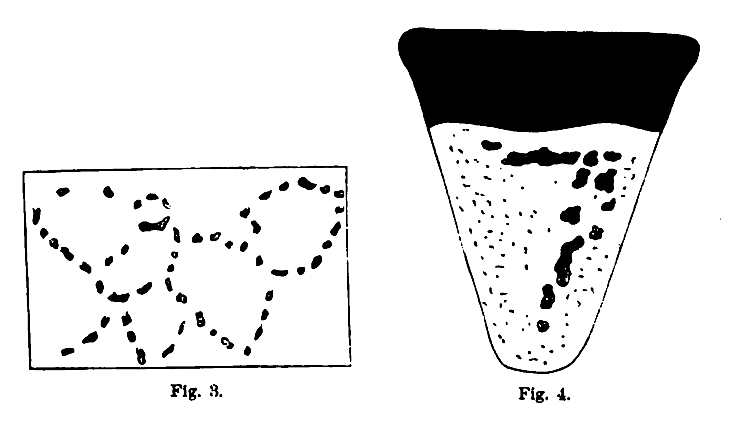


Fig. 3. Fig. 4.

weiſse kleine Körperchen, von welchen jedoch einige unter dem Mikroskop eine federartige Anordnung ohne scharfe Formen zeigten (Fig. 5 und 6). Die gröſseren Einschlüsse, mit verdünnter Salpetersäure herausgelöst, besaſsen keine Krystallformen, doch lieſsen sich an einem derselben mit der Lupe krystallinische Zeichnungen beobachten, die sich wie ein Abdruck der Krystallbildungen darstellten, die langsam erstarrtes Silber auf seiner Oberfläche zeigt.

Ein scheinbar homogenes, aus der Mitte des Königs ausgeschnittenes Stück wurde in verdünnter kalter Salpetersäure gelöst. In der Lösung lieſs sich kein Schwefel nachweisen. Es hinterlieſsen dabei 2.6880 g 0.4560 g = 17.00 % schwarzen Rückstand, der wieder

die obenerwähnten Formen, aber keine Krystalle zeigte. Derselbe bestand aus reinem Schwefelsilber. 0.8943 g Substanz ergaben 1.0282 g AgCl und 0.8138 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
87.11 % Ag	87.06 % Ag
12.52 „ S	12.94 „ S
99.63 %	100.00 %

Ebenso ergab sich die obere dunkle Schicht, sowie auch die gröfseren Einschlüsse als Schwefelsilber. 1.4605 g der oberen Schicht ergaben 1.6930 g AgCl = 87.25 % Ag. 0.1527 g der Einschlüsse ergaben 0,1745 g AgCl = 86.00 % Ag.

Der rasch erkaltete König III mit ca. 50 % Schwefelsilber zeigte ebenfalls zwei getrennte Schichten. Jedoch fehlten hier völlig die gröfseren Einschlüsse in der hellen Schicht. Unter dem Mikroskop erwies sich aber der ganze helle Teil mit kleinen, unregelmäfsig verteilten schwarzen Körperchen durchsetzt, welche für das unbe-

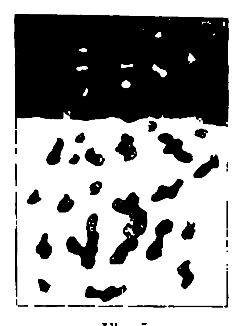


Fig. 5.



Fig. 6.

waffnete Auge eine gleichmäfsige Graufärbung hervorriefen. Ein homogen aussehendes Stück aus der Mitte des Königs wurde in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) gelöst. In der Lösung liefs sich kein Schwefel nachweisen. Dabei hinterliefsen 1.8885 g Material 0.3485 g = 18.46 % Rückstand. Derselbe bildete ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop wieder die schon beschriebenen abgerundeten Formen zeigte, nur dafs die einzelnen Körperchen kleiner waren als bei König II. Sie erwiesen sich ebenfalls als Ag_2S. 0.5525 g Substanz ergaben 0.6356 g AgCl und 0.5060 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
87.12 % Ag	87.06 % Ag
12.56 „ S	12.94 „ S
99.68 %	100.00 %

Die hier gemachten Beobachtungen kann man sich an der Hand der Theorieen über Gefrieren von Lösungen, insbesondere über Erstarren von Legierungen, wie sie in Ostwalds Lehrbuch[1] entwickelt sind, folgendermaſsen erklären. Das geschmolzene Silber vermag je nach seiner Temperatur eine gewisse Menge Schwefelsilber zu lösen, und zwar in der Nähe seines Schmelzpunktes 18—19 %. Ein Überschuſs von Schwefelsilber setzt sich oben auf und vermag seinerseits auch wieder etwas Silber zu lösen, wie die Abscheidung von weiſsen Silberteilchen in der Schwefelsilberschicht zeigt. Man hat dann einen der Lösung zweier nicht vollkommen mischbarer Flüssigkeiten, etwa wie Äther und Wasser, analogen Fall. Wäre keine wirkliche Lösung, sondern nur ein mechanisches Gemenge vorhanden, so wäre nicht einzusehen, warum nur ein Teil des spezifisch leichteren Schwefelsilbers sich oben aufsetzt. Zudem spricht für die Annahme einer Lösung die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Silbers durch einen Gehalt an Schwefelsilber. Es wurde nämlich durch Schmelzversuche im Muffelofen konstatiert, daſs Silber mit 15 % Schwefelsilber später wie Feinsilber und ungefähr gleichzeitig mit einer Legierung von 950 Ag + 50 Cu, d. h. etwa bei 900°, erstarrt, während der Schmelzpunkt des Feinsilbers ca. 950°, der des Schwefelsilbers ca. 850° ist.

Beim langsamen Erkalten der Masse wird sich diese Lösungsfähigkeit des Silbers verringern und sich Schwefelsilber abscheiden, welches sich zuerst noch mit der oberen Schicht vereinigt. Es wird dann der Punkt kommen, wo sich in der geschmolzenen Masse Silberkrystalle zu bilden beginnen, d. h. das Silber wird gefrieren und das in demselben gelöste Schwefelsilber ausfrieren. Die zwischen den Silberkrystallen befindliche Lösung von Schwefelsilber in Silber bleibt stets gesättigt. Das aus ihr ausfrierende Schwefelsilber wird zunächst zusammentreten können und nach oben zu dringen suchen, zum Teil aber durch die festen Silberkrystalle daran gehindert und von ihnen eingeschlossen werden, welcher Vorgang zur Bildung der beobachteten gröſseren Einschlüsse führt. Bei weiterem Sinken der Temperatur wird dann der Gefrierpunkt der gesättigten Lösung er-

[1] Ostwald, *Lehrbuch der allgem. Chemie.* (2. Aufl.) 1, 1018 ff.

reicht werden und diese dann die letzten Reste des gelösten Schwefelsilbers freigeben.

Tritt die Erkaltung sehr rasch ein, so wird sich das gelöste Schwefelsilber in sehr kurzer Zeit völlig ausscheiden. Es wird aber zwischen den schon erstarrten Silberkrystallen nicht mehr nach oben dringen oder zu gröfseren Partieen zusammentreten können, sondern ebenfalls sofort erstarren und so in kleinen Partikelchen in der ganzen Masse gleichmäfsig verteilt bleiben. Daher wird die Menge des aus dem rasch erkalteten König III ausgelösten Rückstandes ziemlich genau angeben, wie viel Schwefelsilber in dem Silber ungefähr bei seinem Erstarrungspunkt gelöst war. Hier waren es 18.46%.

Bei einem Schwefelsilbergehalt von nur 2%, wie bei König I, wird schon sehr viel Silber in Krystallen erstarrt sein, bevor bei langsamem Fallen der Temperatur die zwischen denselben bleibende Lösung gesättigt ist. Eine solche wird schliefslich nur die Fugen zwischen den Silberkrystallen ausfüllen, und bei dem völligen Erstarren werden sich auch die Schwefelsilberteilchen in diesen Fugen ausscheiden, wie die Schnittfläche des Königs I es deutlich zeigt.

Läge nun der Schmelzpunkt des Schwefelsilbers höher wie der des Silbers, so müfsten sich bei dieser langsamen Abscheidung Krystalle von Schwefelsilber bilden können, indem in der noch flüssigen Grundmasse sich jedes ausgeschiedene Teilchen regelmäfsig an das vorhergehende anlagert. Dieser Vorgang scheint bei der Abscheidung des im Schwefelsilber gelösten Silbers eingetreten zu sein. Wenigstens deutet die regelmäfsige Anordnung einzelner dieser Silberteilchen darauf hin. Leider lassen dieselben sich nicht isolieren.

Das Schwefelsilber aber ist bei seinem tieferliegenden Schmelzpunkt, während es ausgeschieden wird, noch flüssig. So lange nun die flüssigen Schwefelsilberteilchen von der ebenfalls noch flüssigen Mutterlauge, dem Silber, umgeben sind, werden sie naturgemäfs Tropfenform annehmen und diese auch beim Erstarren der sie umgebenden Substanz beibehalten. Allerdings können sie dann durch Einwirkung der bereits erstarrten Silberkrystalle Abdrücke derselben annehmen, wie sie ja auch gefunden wurden. Krystalle aber wird das Schwefelsilber in diesem Falle nicht bilden können.

Das Selensilber verhält sich dem Schwefelsilber ganz analog. Eine Schmelzung von Silber mit 50% Selensilber ergab nach dem langsamen Erkalten einen König, welcher ebenfalls eine obere dunkle Schicht und die gröfseren Einschlüsse zeigte, und mit der Lupe

auch die kleinen schwarzen Punkte auf der Schnittfläche erkennen liefs. Ein homogen erscheinendes Stück desselben Teiles wurde in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) gelöst. 3.6890 g hinterliefsen 0.8755 g = 23.7 % Rückstand von demselben Aussehen, wie das ausgelöste Schwefelsilber. Der Rückstand erwies sich als Selensilber. 1.1272 g ergaben 1.0950 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
73.12 % Ag	73.22 % Ag.

Es wurde hier versucht, den Selengehalt des Selensilbers direkt zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das Selensilber in Salpetersäure gelöst und zuerst das Silber ausgefällt. Da bei dem Verdünnen der Lösung sich selenigsaures Silber ausscheiden würde, so wurde zu der noch konz. Lösung Salzsäure zugegeben, dann erst verdünnt und längere Zeit aufgekocht und so ein selenfreier Chlorsilberniederschlag erhalten. Das Filtrat wurde zur Entfernung der Salpetersäure zweimal mit Kochsalz und etwas Salzsäure zur Trockne gedampft, dann mit Wasser aufgenommen, etwas Salzsäure zugesetzt, das Selen in der Hitze durch schweflige Säure gefällt und längere Zeit aufgekocht. Das Filtrat wurde nochmals zur Trockne gedampft und eine kleine Menge Selen aus ihm noch gefällt. Das Selen wurde schliefslich auf einem gewogenen Filter bei 105° getrocknet und gewogen. Obwohl genau nach Vorschrift gearbeitet wurde, fand sich stets zu wenig Selen. Vier Bestimmungen ergaben:

22.55 % Se
24.29 „ „
23.45 „ „
24.77 „ „

im Mittel 23.82 % statt 26.78 %.

Um die Richtigkeit der Methode zu prüfen, wurden 0.5164 g Selen mit Königswasser oxydiert und genau nach Vorschrift behandelt. Es wurden ausgewogen 0.5005 g Se = 90.77 % der Einwage. Mit diesen Erfahrungen stimmt überein, was Rathke in seiner Abhandlung über Selen[1] über die Bestimmung desselben und die Ungenauigkeit dieser Methode sagt.

Bei den bis jetzt beschriebenen Versuchen ist also die ursprüngliche Absicht, Krystalle von Schwefelsilber und Selensilber im geschmolzenen Silber zu erhalten, nicht erreicht worden. Sie haben

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* (1870), 9, 484.

aber gezeigt, dafs sich im geschmolzenen Metall Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung natürlicher Mineralien, denselben auch in ihren physikalischen Eigenschaften gleichend, abscheiden können. Sie haben gezeigt, warum in dem gegebenen Fall das Schwefelsilber keine Krystalle bilden konnte. und haben überhaupt die Vorgänge bei der Lösung dieser Verbindungen und ihrer Abscheidung beim Erstarren des Metalls klargelegt. Sie bildeten so die Grundlage für die folgenden Versuche. bei welchen es gelang, eine Reihe von Verbindungen dadurch in hübschen Krystallen zu erhalten, dafs man sie in einer leichter schmelzbaren Muttermasse auskrystallisieren liefs. Diese Verbindungen entsprechen teils direkt den natürlichen Vorkommen, wie das Schwefelblei, teils füllen sie Lücken in der Reihe der natürlichen Mineralien aus, wie das in die Gruppe des Pyrits gehörige Arsenplatin und Antimonplatin.

Schwefelblei und Selenblei im Blei.

Wie oben ausgeführt, war zu erwarten, dafs das schwerer als Blei schmelzbare Schwefelblei, falls es von Blei gelöst wurde. in demselben beim langsamen Erkalten auskrystallisieren würde.

Es wurde Blei in Form von Bleikörnern mit so viel Schwefel, als einem Gehalt von 10 % Schwefelblei entsprach, gemengt und unter Borax zusammengeschmolzen. Nach dem langsamen Erkalten erfolgte ein König, welcher im Innern eine Druse mit hübschen Würfelchen enthielt. Beim Auflösen in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zeigten sich im oberen Teile des Königs hübsche kleine, treppenförmig aneinandergereihte Würfel.

Ein Bleikönig mit einem 10 % Selenblei entsprechenden Selengehalt hinterliefs ebenfalls beim Behandeln mit verdünnter kalter Salpetersäure hübsche Würfel im oberen Teile des Königs.

Als jedoch versucht wurde, eine gröfsere Menge der Kryställchen für die Analyse auszulösen, trat der Übelstand ein, dafs dieselben bei längerer Einwirkung auch der verdünnten Säure sich zu zersetzen begannen. Besonders rasch wurden die selenhaltigen Kryställchen angegriffen, wie sich denn in noch mehreren Fällen zeigte. dafs die Selenverbindungen der untersuchten Metalle gegen Säuren viel weniger widerstandsfähig sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Es wurde nun hier mit gutem Erfolg die Auslösung der Kryställchen aus der Muttermasse mittels Elektrolyse angewendet. In

besonderen flachen Tiegeln (Fig. 7) wurden 50 g Blei mit 1 g Schwefel, resp. 1 g Selen, gut gemischt, unter Borax zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Er erfolgten flache, scheibenförmige Könige, die sich ihrer gröfseren Oberfläche wegen als Anoden besser verwenden liefsen, wie die in gewöhnlichen konischen Tiegeln erhaltenen. An diese Könige wurde ein starker Kupferdraht angelötet und dieser durch eine Klemmschraube an einem über die Wanne gelegten starken Draht befestigt (Fig. 8). Zur Vergröfserung der Anodenoberfläche wurden gleichzeitig vier Könige auf diese Weise neben einander in eine rechteckige Glaswanne eingehängt. Die einzelnen Anoden hingen in Thonzellen, um ein Herüberwachsen des an

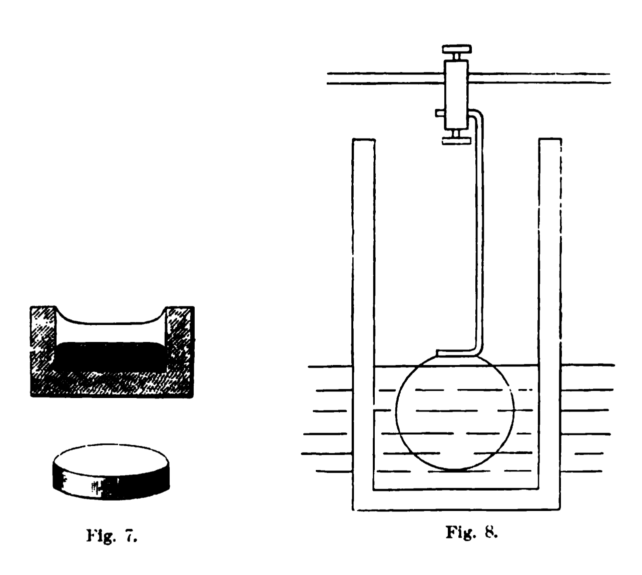


Fig. 7. Fig. 8.

der Kathode ausgeschiedenen Bleies zu verhindern und um die herabfallenden ausgelösten Kryställchen auffangen zu können. Als Kathode diente ein Stück Bleiblech. Der Abstand der Elektroden betrug etwa 8 cm. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung von 50 g Bleiacetat und 50 g Natriumacetat in 600 ccm Wasser und 10 ccm freier Essigsäure. Als Stromquelle dienten zwei Akkumulatoren von bis zu 4 Volt Spannung. Die Stromdichte wurde ziemlich niedrig gehalten, etwa 0.2—0.3 Amp. auf die Anodenfläche von ca. 10 qcm. Es zeigte sich während der Elektrolyse keine Abscheidung von Bleisuperoxyd an der Anode und lösten sich die Kryställchen sehr glatt aus, ohne angegriffen zu werden. Es trat nur ein Übelstand auf, nämlich der, dafs sich zwischen den abgefallenen Kryställchen

kleine Bleibäumchen ausschieden, die sich nur schwer aus der Masse der Kryställchen auslesen liefsen. Es schienen hier die am Boden liegenden Schwefelbleikörperchen der Anode gegenüber als Kathode zu wirken und jene Abscheidungen von Blei zu veranlassen.

Die Schwefelbleikryställchen waren hübsch ausgebildete Würfelchen, teils einzeln oder in unregelmäfsigen Gruppen in der Bleimasse sitzend, teils treppenförmig oder zu Nadeln aneinander gereiht (Fig. 9).

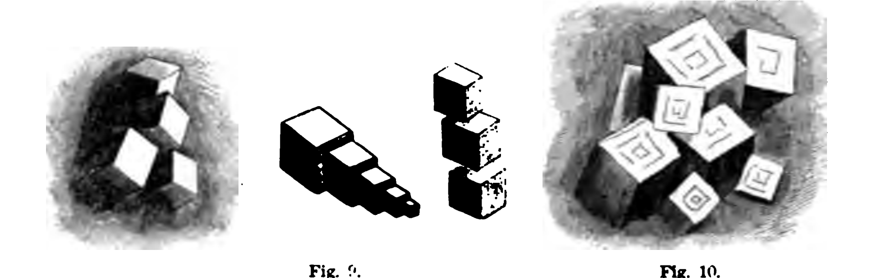


Fig. 9. Fig. 10.

Die Analyse ergab die Formel PbS. Sie wurde ausgeführt, indem das feingepulverte Material in einem gewogenen Tiegel mit rauchender Salpetersäure direkt zu Bleisulfat oxydiert und als solches gewogen wurde. 0.2650 g ergaben 0.3255 g $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
86.32 % Pb	86.58 % Pb.

Die Selenbleikrystalle waren besonders hübsch ausgebildet. Sie zeigten ebenfalls aneinandergereihte Würfel, sowie Gruppen von Würfeln mit vertieften Zeichnungen auf den Flächen, wie die künstlichen Bleiglanzkrystalle zeigen, welche sich manchmal beim Hochofenbetrieb als krystallisierter Ofenbruch bilden. Einige hatten über 1 mm Durchmesser. Die Analyse ergab die Formel PbSe. In 0.4105 g fanden sich 0.4375 g $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
72.77 % Pb	72.28 % Pb.

Schon bei diesen Versuchen zeigte es sich, wie schwierig es war, reines Material in genügender Menge für die Analyse zu erhalten, ein Übelstand, der bei den folgenden Versuchen noch zunahm. Denn nur in wenigen Fällen waren die Krystalle grofs genug, um sie einzeln auslesen zu können. Meist handelte es sich

um ein Gemenge kleiner, immerhin deutlich erkennbarer Krystalle mit einer gröſseren oder geringeren Menge von Verunreinigungen. Bei dem Auslösen mit Säure trat sehr leicht der Fall ein, daſs auch bei ganz dünner Säure die Kryställchen sich mit der Zeit zersetzten und freier Schwefel oder freies Selen sich dem Krystallpulver beimengte. Bei der elektrolytischen Auslösung war oft die Abscheidung von Oxydationsprodukten an der Anode kaum zu vermeiden, welche dann mit den Krystallen einen dicken Schlamm bildeten, ein Fall, der stets bei der Elektrolyse des Wismuts eintrat. Auch fielen leicht kleine Metallteilchen von der Anode ab und blieben ungelöst in dem Schlamm. In den meisten Fällen gelang es mechanisch, durch oftmaliges Schlämmen mit Wasser, am besten auf einem groſsen Uhrglase, die Kryställchen rein zu erhalten. Dabei ging allerdings sehr viel Material verloren und blieb nur wenig für die Analyse. Diese Schwierigkeiten haben jedoch diese Analysen mit denjenigen der meisten natürlichen Mineralien gemein, die ja auch oft durch Einschlüsse und Beimengungen fremder Substanzen verunreinigt sind. Sie haben aber vor diesen den Vorzug, daſs nur die zwei, höchstens drei zur Synthese verwendeten Elemente zu bestimmen sind. Es genügt daher in vielen Fällen die Bestimmung des einen Komponenten, um im Verein mit den äuſseren Kennzeichen der künstlichen Krystalle dieselben zu identifizieren. Von dieser Erleichterung wurde besonders bei den selenhaltigen Krystallen Gebrauch gemacht, da die Bestimmung von Selen neben Metallen in derselben Menge Material oft kaum auszuführen ist. Will man das Selen aus der metallhaltigen Lösung mit schwefliger Säure fällen, so reiſst dasselbe stets etwas Metall aus der Lösung mit nieder, abgesehen von der früher erwähnten Ungenauigkeit der Bestimmung. Andererseits aber sind die aus einer selenhaltigen Lösung auf irgend eine Art erhaltenen Niederschläge der Metalle sehr oft selenhaltig. Daher wurde in den Fällen, wo sich das Selen aus der Differenz berechnen lieſs, auf eine andere Bestimmung desselben verzichtet.

Schwefelwismut und Selenwismut im Wismut.

Bei dem Versuch, Wismut mit Schwefel unter Borax zusammen zu schmelzen, wurde eine dunkle Schlacke erhalten. Es scheint sich hier eine schwefelnatriumhaltige Schlacke gebildet zu haben, welche das Schwefelwismut zu lösen im stande ist, eine Erscheinung, wie sie späterhin ganz ähnlich beim Zusammenschmelzen von Platin und Schwefel unter Borax beobachtet wurde. Wismut und Schwefel

lassen sich aber sehr wohl in einem bedeckten Tiegelchen zusammenschmelzen, ohne Schwefel zu verlieren. Bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Wismuts kann man sogar einfach über einem gewöhnlichen Brenner Wismut in einem Tiegelchen oder Thonschälchen einschmelzen und vorher bereitetes Schwefelwismut eintragen. Um bei solchen Schmelzungen bei Benutzung des Gasöfchens dem Verbrennen von Schwefel oder Selen nach Möglichkeit vorzubeugen, kann man sich leicht in demselben eine reduzierende Atmosphäre herstellen, indem man den Brenner unter dem Schornstein des Ofens entfernt und die Luftzuführungsöffnung an dem Heizbrenner verkleinert.

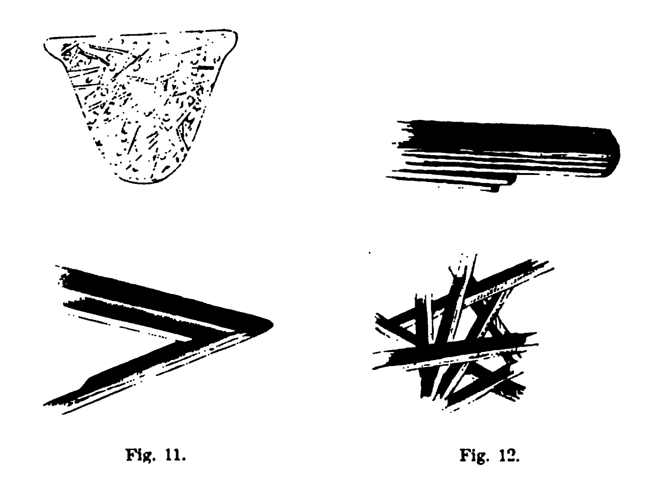


Fig. 11. Fig. 12.

Ein Wismutkönig mit 10 % Schwefelwismut war nach dem Erkalten vollständig mit kleinen Nädelchen durchsetzt, welche sich durch Auslösen mit verdünnter kalter Salpetersäure gut isolieren liefsen. Schwefelwismut und Wismut liefsen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen, ohne dafs sich eine besondere Schicht von Schwefelwismut abschied. Vielmehr durchsetzten bei etwa 50 % Schwefelwismut lange Nadeln den ganzen König und bildeten nach dem Behandeln mit verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) ein zusammenhängendes Skelett (Fig. 11). Die einzelnen Nadeln hatten das Aussehen des natürlichen Wismutglanzes und waren zu büschelförmigen Aggregaten zusammengewachsen. Es waren auf den Seitenflächen gerieften Säulen, welche aber weder deutliche Endflächen noch glatte Prismenflächen erkennen liefsen (Fig. 12).

Die Analyse ergab in 0.6080 g 0.5518 g Bi_2O_3, entsprechend der Formel Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
81.36 % Bi	81.28 % Bi.

Um Selenwismutkryställchen zu erhalten, wurden 10 g Wismut mit 0.5 g Selen im bedeckten Tiegel zusammengeschmolzen. Der erhaltene König war aufsen mit einer Kruste Selenmetall überzogen, welche beim Auflösen in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zurückblieb. An der Innenseite dieser Kruste safsen unregelmäfsig durcheinander gewachsene Krystallblättchen von dem Aussehen sechsseitiger rhomboëdrischer Tafeln (Fig. 13). Im Innern des Königs safsen neben solchen Blättchen mehr oder weniger verzerrte reguläre Oktaëder (Fig. 14). Dies führte dazu, auch jene Blättchen als verschobene Oktaëder aufzufassen, wie nachstehende Zeichnung verdeutlichen soll (Fig. 15). Jedenfalls stimmt die Krystallform nicht mit der des natürlichen Selenwismuts, welches dem Schwefelwismut isomorph ist, überein.

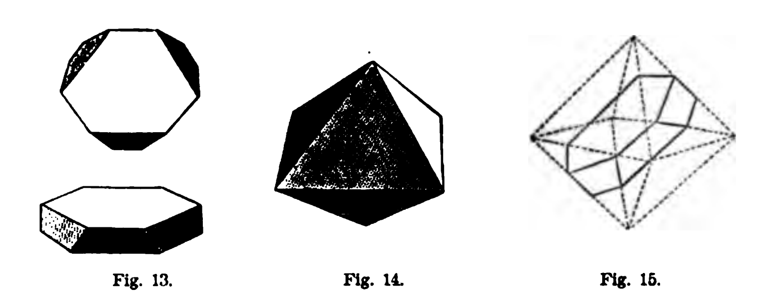


Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

Da die Kryställchen sich in verdünnter kalter Salpetersäure rasch unter Abscheidung von rotem Selen zersetzten, so wurde auch hier die elektrolytische Auslösung versucht. Dieselbe war aber bei Wismut mit Schwierigkeiten verknüpft, da die Ausscheidung basischer Salze und die Abscheidung dicker weifser Krusten an der Anode in den meisten Fällen die Auslösung der Kryställchen störte. Eine Lösung von salpetersaurem Wismut in Essigsäure mit der äquivalenten Menge essigsaurem Natron versetzt, erwies sich als der zweckmäfsigste Elektrolyt. Sie blieb beim Verdünnen klar. Jedoch liefs sich im Laufe der Zeit auch durch Zusatz von viel Essigsäure die Abscheidung weifser Krusten an der Anode nicht vermeiden. Die gröfseren Teilchen derselben liefsen sich durch Auslesen und Schlämmen, die schlammigen Teile durch Waschen auf einem Sieb entfernen. Salzsäure löste die weifsen Abscheidungen langsam weg,

schien aber auch die Kryställchen anzugreifen. Die übrige Anordnung der Elektrolyse war wie bei dem Blei.

Die Analyse der Kryställchen war ebenfalls mit Schwierigkeiten verknüpft. Fällt man das Wismut durch Verdünnen als BiOCl, so erhält man stets einen selenhaltigen Niederschlag. Ebenso, wenn man das Selen durch Schwefelammonium von dem Wismut zu trennen sucht. Fällt man mit Ammoniumkarbonat, so kann man nur durch längeres Kochen mit einem Überschufs des Fällungsmittels einen selenfreien Niederschlag bekommen. Durch den Überschufs des Fällungsmittels wird aber die Genauigkeit der Wismutbestimmung beeinträchtigt. Es wurde auch versucht, durch längeres Kochen und Abdampfen der Wismut und selenige Säure haltenden Lösung mit Schwefelsäure, die selenige Säure, die leichter siedet wie Schwefelsäure, auszutreiben. Dampft man die Lösung in einem Platintiegel ein, so kann man durch starkes Glühen das schwefelsaure Wismut in Oxyd überführen. Ein Versuch mit Material von bekanntem Wismutgehalt ergab auf diese Weise ein um ein Geringes zu niedriges Resultat.

Eine Analyse von möglichst reinem Material ergab in 0.4563 g 0.4315 g Bi_2O_3 = 84.77 % Bi. Dieser Wismutgehalt würde der Formel Bi_2Se entsprechen, welche 84.21 % Bi verlangt. Eine Probe von elektrolytisch ausgelöstem Material, aus welchem sich die letzten geringen Spuren der weifsen Abscheidungen nicht mehr mechanisch entfernen liefsen, ergab in 0.3079 g Material 0.2963 g Bi_2O_3 = 86.21 % Bi. Eine zweite Probe desselben Materials, welche zur Entfernung jener Verunreinigungen mit verdünnter Salzsäure behandelt war, ergab in 0.4567 g 0.4147 g Bi_2O_3 = 81.41 % Bi.

Beide Resultate liegen in der Nähe von 84.21 % und weit ab von 63 %, welchen Prozentsatz die Formel Bi_2Se_3 verlangen würde. Jedoch kann man die Formel Bi_2Se nicht für bestimmt erwiesen annehmen. Jedenfalls entspricht die Verbindung weder in ihrer Krystallform noch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem natürlichen Selenwismut mit der Formel Bi_2Se_3.

Schwefelsilberwismut und Selensilber in Wismut.

Da Wismut sich als sehr gutes Krystallisationsmittel erwiesen hatte, wurde versucht, auch Schwefelsilber und Selensilber, welche ja im Silber nicht krystallisieren, in dem leicht schmelzbaren Metall zum Krystallisieren zu bringen, nachdem Versuche, sie in Zink und Aluminium zu lösen, fehlgeschlagen waren.

Es wurden in einem bedeckten Tiegel 20 g Wismut ohne Borax eingeschmolzen und 2 g Schwefelsilber in dasselbe eingetragen. Beim Auflösen des langsam erkalteten Königs in kalter verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) zeigten sich zuerst dunkle Kryställchen, untermischt mit silberweifsen, und liefs sich in der Lösung kein Silber nachweisen. Mit der Zeit lösten sich die hellen Kryställchen, welche wohl Silber oder eine Wismutsilberlegierung waren, auf, und hinterblieben nur die dunklen Kryställchen, die beim Trocknen einen stahlblauen Glanz annahmen. Die Elektrolyse hinterliefs ein Gemisch von dunklen und hellen Kryställchen. Beide bildeten hübsche Gruppen von aneinander gereihten Oktaëdern (Fig. 16). Die dunklen Kryställchen enthielten Silber, Wismut und Schwefel. Die Analyse wurde ausgeführt, indem das Material in verdünnter Salpetersäure gelöst wurde. Zunächst wurde, ohne stärker zu verdünnen, das Silber als Chlorsilber gefällt. Der Niederschlag wurde nach dem Abfiltrieren der meisten Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und das Filter mit heifser verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, um zu vermeiden, dafs BiOCl beim Niederschlag blieb. Dann wurde das Wismut durch Verdünnen gefällt, der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Bi_2S_3 auf gewogenem und bei 100° getrocknetem Filter gewogen. Zuletzt wurde der Schwefel als schwefelsaures Baryum bestimmt. Die Analyse ergab ziemlich annähernd die Formel $AgBiS_2$ oder $Ag_2S + Bi_2S_3$, nämlich in 0.6335 g Substanz 0.4100 g Bi_2S_3 und 0.2560 g AgCl, in 0.6300 g 0.7383 g $BaSO_4$.

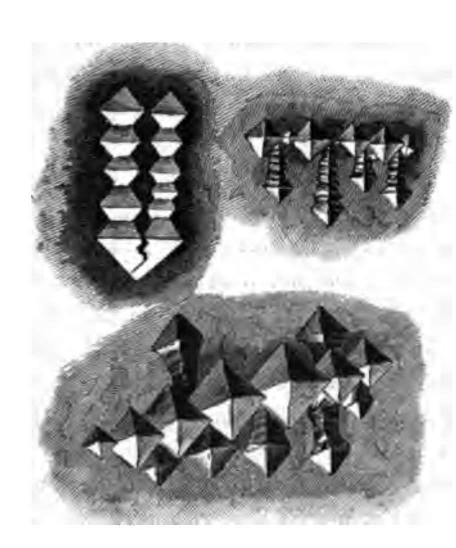


Fig. 16.

Gefunden:	Berechnet:
52.77 % Bi	54.74 % Bi
30.32 „ Ag	28.42 „ Ag
16.11 „ S	16.84 „ S
99.20 %	100.00 %

Die Kryställchen entsprechen also dem natürlichen Silberwismutglanz in ihrer chemischen Zusammensetzung, jedoch nicht in ihrer Krystallform, da derselbe rhombisch krystallisiert.

Nun wurden ebenso 2 g Selensilber in 20 g Wismut in einem bedeckten Tiegel eingeschmolzen. Beim Auflösen des langsam erkalteten Königs in verdünnter kalter Salpetersäure, ebenso wie bei der Elektrolyse in essigsaurer Lösung, hinterblieben dunkle Kryställchen von eigentümlicher federartiger Form, im Gegensatz zu dem vorhergehenden Versuch ohne Beimengung heller Kryställchen. Unter dem Mikroskop stellten sie sich als federartig aneinander gereihte vierseitige Säulen mit pyramidalen Endflächen heraus. Dazwischen zeigten sich aber auch kleine, rundum ausgebildete Kryställchen, welche Rhombendodekaëder zu sein schienen. Denselben Eindruck machten die Säulchen von oben betrachtet. Man kann daher wohl auch diese als in der Richtung einer Hauptaxe in die Länge gezogene Rhombendodekaëder auffassen. Da, wie die Analyse zeigte, hier Kryställchen von Selensilber vorlagen, stimmt diese Annahme damit überein, dafs Margottet auch auf anderem Wege Selensilber in Rhombendodekaëdern erhielt.[1] Auch findet sich bei dem natürlichen Schwefelsilber die hier beobachtete, säulenförmige Ausbildung und federartige Anordnung.

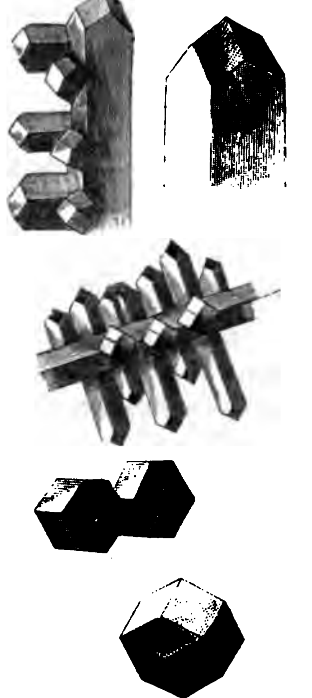


Fig. 17.

Die Kryställchen erwiesen sich völlig frei von Wismut und ergaben den der Formel Ag_2Se entsprechenden Silbergehalt, nämlich in 0.5675 g 0.5495 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
73.22 % Ag.	72.88 % Ag.

Sehr auffallend ist das verschiedene Verhalten des Schwefelsilbers und Selensilbers beim Einschmelzen in Wismut. Denn während bei dem ersteren sich offenbar ein Teil des Silbers gegen Wismut austauscht, so dafs eine Doppelverbindung entsteht, wird

[1] *Compt. rend.* 85, 1142.

das Selensilber unverändert von dem Wismut gelöst und als solches wieder ausgeschieden.

Um auch Kryställchen von der Formel $AgBiSe_2$ analog dem Silberwismutglanz zu erhalten, wurde zunächst Silber und Wismut mit einem geringen Selenüberschuſs entsprechend jener Formel zusammengeschmolzen. Der erhaltene König hatte das berechnete Gewicht. Von demselben wurden 3 g in 30 g Wismut aufgelöst. Beim Auflösen des langsam erkalteten Wismutkönigs mittels Elektrolyse hinterblieb ein einheitlich aussehendes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop zeigten sich hübsche glänzende, dunkelgraue Oktaëderchen, an die Schwefelsilberwismutkrystalle erinnernd. Die Analyse ergab jedoch nicht die diesen entsprechende Zusammensetzung, vielmehr stimmte dieselbe annähernd mit der Formel einer Mischung von $xBi_2Se + yAg_2Se$ überein. Das Verhältnis von x : y ist ziemlich genau 6 : 1, wofür auch die nebenstehenden Zahlen berechnet sind. Es fanden sich in 0.8110 g Material 0.6960 g Bi_2O_3 und 0.0770 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
76.91 % Bi	76.50 % Bi
7.14 „ Ag	6.60 „ Ag
15.95 „ Se (Differenz)	16.90 „ Se
100.00 %	100.00 %

Daſs sich auch hier Wismut und Selen in dem Verhältnis 2 : 1 finden, spricht für die Wahrscheinlichkeit der für die oben beschriebene Selenwismutverbindung angenommenen Formel Bi_2Se.

Kupferverbindungen.

Auch mit Schwefelkupfer und Selenkupfer wurden eine Reihe von Versuchen gemacht, die aber nicht so eingehend verfolgt wurden.

Der im Kupfer enthaltene Schwefel scheidet sich in demselben als Halbschwefelkupfer aus, wie das Schwefelsilber im Silber. So enthält der Anodenschlamm von der elektrolytischen Kupferraffination Halbschwefelkupfer.

Halbschwefelkupfer wurde in Blei aufgelöst und schied sich in demselben beim langsamen Erkalten in Gestalt von hübschen Oktaëderchen aus, die aber auch etwas Blei enthielten. Es wurde hier die Erfahrung bestätigt, daſs, während das natürliche Halbschwefelkupfer, der Kupferglanz, rhombisch krystallisiert, die künstlichen Krystalle desselben regulär sind.[1]

[1] Tschermak, *Mineralogie*, S. 353.

Beim Auflösen von Halbselenkupfer in Blei und Behandeln des Bleikönigs mit verdünnter kalter Salpetersäure hinterblieb ein buntes Gemenge verschiedenartiger Krystalle. Unter dem Mikroskop zeigten sich neben rotgelben und stahlblau angelaufenen Oktaëderchen und dunklen federförmigen Kryställchen sonderbare kupferfarbene Gebilde von der Form aneinander gereihter rhombischer Blättchen (Fig. 18).

Es wurde auch versucht, Doppelverbindungen des Kupfers und Wismuts, sowie des Bleies und Wismuts mit Schwefel oder Selen herzustellen. Hierzu wurden zuerst Gemenge der drei Elemente nach der Zusammensetzung natürlich vorkommender Mineralien, entsprechend z. B. dem Zorgit $PbSe + Cu_2Se$ oder dem Emplektit $Cu_2S + Bi_2S_3$, geschmolzen, und diese dann in Blei oder Wismut eingetragen. Die beim Auflösen der Könige zurückbleibenden Kryställchen waren meist nicht einheitlich. So entstand statt der Verbindung $CuBiS_2$ ein Gemenge von Nädelchen und kleinen Oktaëdern, statt der Verbindung $PbBi_2S_4$ oder $PbBi_2Se_4$ ein Gemenge von Würfelchen, offenbar Schwefel- oder Selenblei, und silberglänzenden Blättchen.

Nur eine Selenkupferwismutverbindung lieferte einheitliche Oktaëderchen, die wahrscheinlich den beschriebenen Selensilberwismutkryställchen entsprechen, deren Analyse aber keine Formel berechnen liefs.

Ein Versuch, eine dem Rotgültigerz entsprechende Verbindung im Antimon krystallisieren zulassen, gelang nicht. Auch Schwefelantimon krystallisierte nicht im Antimon aus, vielmehr setzte sich das ganze Schwefelmetall als gesonderte Schicht über dem unverändert bleibenden Antimon ab.

Thallium mit einem Überschufs von Schwefel geschmolzen gab eine schwarze, strahlig krystallinische Masse. Ein Teil davon wurde in eine gröfsere Menge Thallium eingeschmolzen. Der erhaltene König löste sich jedoch in verdünnter kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) auf, ohne Kryställchen zu hinterlassen.

Wenn auch von diesen letzten Versuchen nur wenige ein direktes Resultat gegeben haben, was wohl zum gröfsten Teil daran liegt, dafs es an Zeit mangelte, sie alle eingehend zu verfolgen, so zeigen doch mehrere derselben die Möglichkeit, auch komplizierter zusammengesetzte Sulfide und Selenide in den Metallen krystallisieren zu lassen. Man wird hier sicher mit dieser Methode ein

gutes Resultat erzielen können, wenn man durch eine gröfsere Zahl von Versuchen das richtige Verhältnis, in welchem die Elemente zur Darstellung der betreffenden Verbindung zusammengeschmolzen werden müssen, sowie das für jeden Fall am besten als Lösungsmittel zu verwendende Metall ausprobiert hat. Dann kann man jedenfalls auch durch Variation der Auslösungsmethoden, durch Anwendung verschiedener Säuren von wechselnder Stärke, durch Elektrolyse in verschiedenen Laugen, aus einem Gemenge von mehreren Arten von Kryställchen eine Sorte derselben isolieren.

Bevor zu dem nächsten Teil dieser Untersuchungen übergegangen wird, welcher eine Anzahl Verbindungen des Platins und Palladiums behandeln soll, mögen hier noch einige nicht uninteressante Beobachtungen, welche im Laufe der Versuche mit Silber, Schwefelsilber und Selensilber gemacht wurden, eine beiläufige Erwähnung finden.

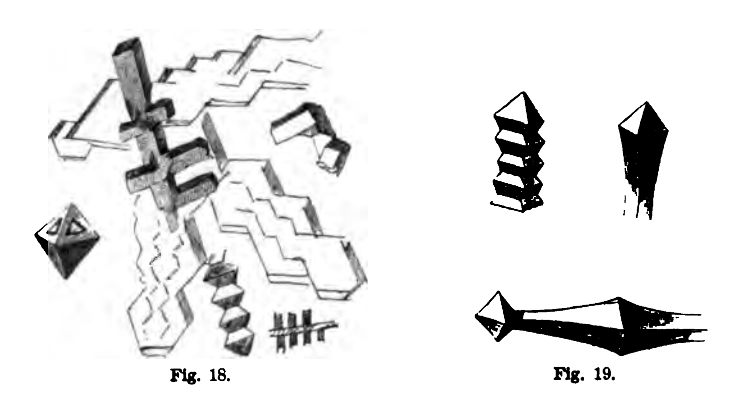


Fig. 18. Fig. 19.

Beim Mischen von Silberkryställchen mit pulverförmigem Selen hatte ich mehrfach beobachtet, dafs die Silberkryställchen sich bald schwarz färbten, so dafs nach längerem Mischen überhaupt keine helleren Kryställchen in dem Gemisch mehr zu erkennen waren. Es wurden nun Silberpulver und Selen (wenig mehr als der Formel Ag_2Se entsprach) in einer Reibschale zusammen gerieben und dabei nach kurzer Zeit ein einheitliches schwarzes Pulver erhalten. Dasselbe wurde, um überschüssiges Selen zu entfernen, mehrmals längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff behandelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Verdünnte Salpetersäure wirkte nicht auf dasselbe ein. Eine Analyse ergab 73.86 $^0/_0$ Ag. Die Formel Ag_2Se verlangt 73.22 $^0/_0$ Ag. Dafs hier wirklich eine Einwirkung von Selen auf Silber bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Ag_2Se

stattgefunden hat, scheint demnach wahrscheinlich, kann aber nicht als bestimmt erwiesen hingestellt werden.

Um das Schwefelsilber aus dem Silber herauszulösen, wurde, wie dort erwähnt, auch die Elektrolyse zu Hilfe genommen. Dabei wurde in einer Lauge von salpetersaurem Silber die Bildung von besonders hübschen Silbersuperoxydkrystallen, welches an sich ja bekannt ist, beobachtet. Es zeigte sich, daſs dieselbe besonders bei stark saurer Lauge und sehr hoher Stromdichte eintrat. Da bei den betreffenden Versuchen die Anoden sehr klein waren, so betrug die Stromdichte oft mehrere Tausend Ampères auf den Quadratmeter der Anodenoberfläche. Dabei wuchsen lange Nadeln von Silbersuperoxyd an den Kanten der Anode und an dem diese tragenden Platindraht aus. Dieselben bestanden aus aneinandergereihten Oktaëdern, die aber meist nicht einzeln zu erkennen waren, so daſs die Krystalle sonderbar in die Länge gezogen schienen (Fig. 19).

Schwefel- und Selenverbindungen des Platins und Palladiums.

Eine dem Auftreten von Selensilber im geschmolzenen Silber analoge Erscheinung wurde bei der Verarbeitung der aus der Goldscheidung stammenden platinhaltigen Rückstände beobachtet. Bei der Auflösung des güldigen Silbers in Schwefelsäure hinterbleibt ein meist aus Gold bestehender Schlamm, welcher auch alle im Scheidegut enthaltenen Platinmetalle enthält. Auſserdem sammeln sich aber in demselben eine ganze Reihe anderer Elemente, wie Selen, Arsen, Antimon, Wismut und hier und da wohl auch seltenere Elemente, welche durch Verarbeitung unreinen Materials, wie z. B. der Anodenschlämme aus der Kupferelektrolyse von Mansfeld, in den Betrieb kommen, an. Daher weist die weitere Behandlung dieses Schlammes, behufs Reindarstellung von Gold, Platin und Palladium, eine Fülle von interessanten Erscheinungen auf, deren mehrere im Lauf der folgenden Untersuchungen Erwähnung finden werden.

So bleibt beim Auflösen selenhaltigen Silbers das Selen als Selensilber im Goldschlamm. Beim Lösen desselben in Königswasser wird es mit aufgelöst, und nur ein geringer Teil des Selens fällt mit dem Gold bei dessen Fällung durch Eisenchlorür aus. Die entstandene Eisenchloridlauge wird durch Eisen in Chlorür zurückverwandelt und fallen dabei die Platinmetalle, zugleich aber auch Selen und alle verunreinigenden Metalle, als schwarzer Schlamm aus.

Wird derselbe unter Flufs zusammengeschmolzen, so schmilzt er viel leichter, als der hohe Gehalt an Platinmetallen erwarten läfst. Beim Auflösen des erhaltenen Metallkönigs hinterbleiben dann oft im Königswasser unlösliche metallglänzende Flitterchen, die sich bei näherer Untersuchung als Selenplatin erweisen.

Es lagen mir solche in früheren Jahren zufällig erhaltene Körperchen zur Untersuchung vor. Unter dem Mikroskop liefsen sich einzelne säulenförmige Kryställchen erkennen. Jedoch zeigten die meisten Körperchen keine bestimmbare Krystallform, sondern machten den Eindruck von Bruchstücken und Splittern gröfserer Individuen.

Eine Analyse der Körperchen schien schwierig, da sie sich weder in Königswasser, noch in Salzsäure und chlorsaurem Kali lösten. Da aber eine qualitative Prüfung neben Platin und wenig Palladium nur Selen erkennen liefs, so erschien der einfachste Weg der Analyse, das Selen durch Glühen an der Luft zu verjagen. Nach dem Glühen löste sich der Rückstand völlig in Königswasser. Platin und Palladium wurden hier, wie in allen späteren Fällen, folgendermafsen neben einander bestimmt. Die Königswasserlösung, zu welcher nur die eben genügende Menge Salpetersäure verwendet worden war, wurde mit Wasser und etwas Salzsäure nochmals abgedampft, um sicher alles Palladium als Chlorür in der Lösung zu haben. In der möglichst eingeengten Lösung wurde das Platin durch Zusatz von festem Salmiak gefällt. Der nach 24 Stunden abfiltrierte Niederschlag wurde zuerst mit konz. Salmiaklösung und dann mit 90 %igem Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat kann man das Palladium als Palladosamminchlorid fällen. Besser aber ist es, dasselbe aus der möglichst wieder eingeengten Lösung als Palladiumsalmiak abzuscheiden, indem man dieselbe, event. unter nochmaligem Zusatz von etwas Salmiak, mit wenig konz. Salpetersäure aufkocht. Es fällt dann in konz. Salmiaklösung und 90 %igem Alkohol unlöslicher Palladiumsalmiak. Beide Niederschläge werden durch vorsichtiges Glühen in Metall übergeführt und als solches gewogen. Auf diese Weise ergaben 0.4290 g der Körperchen 0.2982 g Pt und 0.0065 g Pd entsprechend der Formel PtSe, worin etwas Pt durch Pd vertreten ist.

Gefunden:	Berechnet:
69.50 % Pt	71.17 % Pt
1.52 „ Pd	
71.02 % Platinmetall.	

Der obenerwähnte, hauptsächlich aus Platinmetallen bestehende schwarze Schlamm wird zur Gewinnung derselben wieder in Königswasser gelöst und zuerst Platin durch Salmiak ausgefällt. Aus der Mutterlauge wird das Palladium als Palladosamminchlorid durch Fällen mit Ammoniak, Lösen des Niederschlags im Überschufs und Fällen mit Salzsäure gewonnen. Dasselbe wird durch Glühen in Palladiumschwamm übergeführt. In früheren Jahren wurde dabei einmal beobachtet, dafs dieses Palladosamminchlorid beim Glühen keinen gesinterten Schwamm, sondern eine geschmolzene Masse hinterliefs, aus welcher sich durch Königswasser glänzende Flitterchen von der Zusammensetzung PdSe herauslösen liefsen.[1] Hier hatte offenbar der Gehalt an PdSe den Schmelzpunkt des Palladiums erniedrigt.

Die mir vorliegenden Selenplatinkörperchen waren offenbar krystallisiert. Es mufs daher angenommen werden, dafs neben Selen noch andere Verunreinigungen in dem damals verarbeiteten Platinschlamm waren, welche mit dem übrigen Teil der Platinmetalle eine leicht schmelzbare, dem Auskrystallisieren der Selenverbindung günstige Muttermasse bildeten, welche durch Königswasser aufgelöst wurde. Da jedoch die Zusammensetzung derselben nicht mehr zu ermitteln war, mufste zunächst aufgegeben werden, Krystalle von Selenplatin oder Selenpalladium synthetisch zu erhalten. Denn wollte man, was ja am nächsten lag, Selenpalladium in Palladium einschmelzen, so war zu erwarten, dafs die leichter schmelzbare Verbindung in dem schwerer schmelzbaren Metall keine Krystalle bilden würde, eine Erwartung, welche auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Immerhin aber schienen die hier in Frage kommenden Verbindungen auch in amorphem Zustande einer näheren Untersuchung wert, besonders da über Selenverbindungen des Platins und Palladiums fast gar nichts bekannt ist.

Palladiumsubsulfür Pd_2S.

Nach Schneider[2] wird dasselbe beim Zusammenschmelzen von 1 Teil Palladosamminchlorid, 6 Teilen Pottasche, 6 Teilen Schwefel und 3 Teilen Salmiak als grauer spröder Regulus erhalten.

Im vorliegenden Fall wurden 10 g Palladosamminchlorid mit 2.5 g Schwefel (genügend zur Bildung von PdS) innig gemischt

[1] H. Roessler, *Lieb. Ann.* **180**, 240.

[2] *Pogg. Ann.* **141**, 530.

unter einer Boraxdecke zusammengeschmolzen. Im Gasofen ohne Gebläse wurde bei etwa Goldschmelzhitze ein Metallkönig erhalten, welcher auf seiner Oberfläche krystallinische Zeichnungen zeigte. Derselbe war graugelb, etwa wie Schwefelnickel, sehr spröde und so hart, dafs er kaum von Stahl geritzt wurde. Der Bruch war körnig und metallglänzend.

Auch sehr fein gepulvert war die Verbindung in Königswasser nicht völlig löslich. Zum Zweck der Analyse wurde daher das feingepulverte Material mit Soda und Salpeter geschmolzen und der ausgelöste Rückstand mit Königswasser behandelt. Ein dabei noch ungelöst bleibender Rückstand war erst nach wiederholtem Glühen völlig in Königswasser löslich. Aus der Lösung wurde das Palladium als Palladosamminchlorid gefällt, vorsichtig geglüht und als Metall ausgewogen. Die Analyse ergab die Formel Pd_2S, nämlich in 0.4961 g Material 0.4332 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
87.46 °/₀ Pd	86.89 °/₀ Pd.

Nun wurde pulverförmiges Palladium, erhalten durch vorsichtiges Glühen des Palladosamminchlorids, mit ca. 10 °/₀ Palladiumsubsulfür gut gemischt. Dieselben wurden unter einer Glasdecke, da Borax bei der grofsen Hitze die Tiegelchen zerstörte, im DEVILLEschen Koksofen mit Gebläse zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse hinterliefs beim Auflösen in kalter konz. Salpetersäure kleine graue, metallglänzende Körperchen, wie zu erwarten war, ohne Krystallformen, unter dem Mikroskop etwa von dem Aussehen der natürlichen Platinerze (Fig. 20).



Fig. 20.

Die Körperchen hatten ebenfalls die Zusammensetzung Pd_2S. Es fanden sich in 0.1300 g Material 0.1142 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
87.79 °/₀ Pd	86.89 °/₀ Pd.

Palladiumselenür PdSe.

Nach BERZELIUS[1] vereinigen sich Palladium und Selen unter Wärmeentwickelung zu einer grauen, nicht schmelzbaren Verbindung. Dies ist aufser der Angabe von H. ROESSLER über die schon

[1] GMELIN-KRAUT, 2, 1232.

erwähnten Selenpalladiumkörperchen das einzige, was sich über Selenpalladium auch in den neuesten Handbüchern findet.

10 g Palladosamminchlorid wurden mit 5 g Selen gut gemischt. Dieselben schmolzen unter Borax im Gasofen ohne Gebläse zu einem glatten spröden König zusammen, welcher etwas heller und nicht ganz so hart war wie der Schwefelpalladiumkönig. Auf dem Bruch war er feinkörnig und metallglänzend. Er zeichnete sich im Gegensatz zu der angeführten Angabe durch seine leichte Schmelzbarkeit aus, indem er leichter wie Silber schmolz, ohne dabei an der Luft Selen zu verlieren. Im Gegensatz zu der Schwefelpalladiumverbindung löste sich das Selenpalladium vollkommen in kochendem Königswasser auf, was die früher gemachte Beobachtung ergänzt, dafs Selenverbindungen oft weniger widerstandsfähig gegen Säuren sind, als die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Bei der Analyse machte die Trennung von Palladium und Selen einige Schwierigkeiten. Bei der Ausfällung des Palladiums als Palladosamminchlorid fällt etwas Selen mit, wie schon bei der Beschreibung der zufällig entstandenen Selenpalladiumkörperchen erwähnt wurde. Ebenso fällt Selen mit, wenn man Palladium durch Reduktionsmittel als Metall niederschlagen will. Auch die Elektrolyse aus salzsaurer Lösung lieferte einen selenhaltigen Niederschlag, welcher beim Glühen zusammenschmolz. Bei dem Versuch, das Selen durch Glühen an der Luft zu vertreiben, schmolz die Verbindung zusammen, ohne Selen zu verlieren. Ebenso wurde der Versuch, die Trennung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter herbeizuführen, durch Schmelzen des Selenpalladiums verhindert. Nur durch Fällen als roter Palladiumsalmiak wurde ein selenfreier Niederschlag erhalten. Zu diesem Zweck wurde das feingepulverte Material in der eben genügenden Menge Königswasser gelöst, mit festem Salmiak im Überschufs versetzt und nochmals mit etwas Salpetersäure zum Kochen erhitzt.

Hier wie auch bei mehreren der folgenden Platin-, Palladium- und Goldverbindungen erwies es sich als sehr zweckmäfsig, vor der genauen Analyse eine orientierende Bestimmung auf trockenem Wege zu machen, da dieselbe in sehr kurzer Zeit auszuführen ist. Es wurde zu diesem Zweck eine gewogene Menge des Materials mit einer bestimmten Menge Feinsilber mit Blei auf der Kupelle abgetrieben. Dann wurde, nachdem nach den Regeln für die Ausführung der trockenen Proben die erfahrungsmäfsig durch den Kupellenzug verloren gehende Menge Silber wieder zugezählt war,

Platinmetall + Silber zusammen ausgewogen. Will man eine genaue Bestimmung auf trockenem Wege erzielen, so hat man nur das Silberkorn in konz. Schwefelsäure aufzulösen und das zurückbleibende Platinmetall zu wiegen. In manchen Fällen, z. B. bei Goldverbindungen, ist eine trockene Probe oft vorzuziehen.

Eine trockene Probe ergab 57 % Pd, die Analyse ergab die Formel PdSe, nämlich in 0.2480 g Material 0.1407 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
56.73 % Pd	57.29 % Pd.

Um auch im geschmolzenen Palladium Körperchen von Selenpalladium zu erhalten, wurden 60 g Palladosamminchlorid mit 2 g Selen unter einer Glasdecke im gewöhnlichen Koksofen bei starker Hitze zusammengeschmolzen und im Ofen langsam erkalten lassen. Die im Palladium gelöste Selenverbindung (etwa 12 % PdSe entsprechend) erniedrigte hier bedeutend dessen Schmelzpunkt, denn reines Palladium wäre bei der angewendeten Hitze nicht geschmolzen. Es erfolgte ein gut geschmolzener König mit krystallinischen Zeichnungen auf der Oberfläche, im Innern von kleinen Hohlräumen durchsetzt, welche offenbar von der Gasentwickelung bei der Zersetzung des Palladosamminchlorids herrührten. Beim Auflösen in kalter konz. Salpetersäure hinterblieben graue, spröde, unregelmäfsige Körperchen von demselben Aussehen wie Schwefelpalladiumkörperchen. Ihr Palladiumgehalt stimmte jedoch weder mit der Formel PdSe noch Pd_2Se überein. Vielmehr fanden sich in 0.2648 g 0.2243 g = 84.69 % Pd. Da angenommen wurde, dafs noch metallisches Palladium den Körperchen beigemengt sei, wurden dieselben gepulvert und nochmals mit konz. Salpetersäure behandelt. Die Analyse ergab dasselbe Resultat, nämlich in 0.2225 g 0.1882 g Pd = 84.78 % Pd. Dieser Gehalt würde einer Formel Pd_4Se entsprechen.

Gefunden:	Berechnet:
84.78 % Pd	84.29 % Pd.

So abnorm diese Zusammensetzung im ersten Augenblick erscheint, so hat sie doch eine Analogie in dem Verhalten des Nickels und Kobalts bei der Plattnerschen Lötrohrprobe. Dort verlieren $CoAs_2$ und $NiAs_2$ beim Schmelzen drei Viertel ihres Arsengehaltes, halten aber das letzte Viertel hartnäckig fest, indem sie Co_2As und Ni_2As bilden. Ebenso mufs man annehmen, dafs das Selenpalladium PdSe drei Viertel seines Se-Gehaltes an das überschüssige Palladium unter Bildung von Pd_4Se abgegeben hat.

Schwefelplatin.

Davy[1] erhielt das Platinsulfür PtS durch Erhitzen von Platinschwamm mit Schwefel im geschlossenen Rohr als schwarzes, unschmelzbares Pulver. Als geschmolzener Regulus wurde es noch nicht erhalten. Auch die hier in dieser Richtung angestellten Versuche führten nicht zum Ziel. Beim Erhitzen von Platinpulver mit Schwefel unter Borax bildete sich eine dunkelbraune Schlacke, welche bei viel Schwefelzusatz das ganze Metall aufzunehmen schien. Beim Lösen in heifsem Wasser blieb ein dunkles schweres Pulver zurück.[2] Auch unter Glaspulver im verschlossenen Tiegel liefsen sich Platin und Schwefel nicht zusammenschmelzen. Dabei hinterblieb stets reines, stark zusammengesintertes Platin. Diese Sinterung weist darauf hin, dafs das Platin sich wohl zuerst mit dem Schwefel verbinden mag und dadurch zu schmelzen beginnt, denselben aber bei stärkerem Erhitzen wieder frei giebt.

Platinselenür PtSe.

Nach Berzelius[3] vereinigen sich Selen und Platin unter Erglühen zu einer grauen unschmelzbaren Verbindung. Auch hier findet sich in den neuesten Handbüchern[4] keine weitere Angabe.

Es wurden 5 g Platinpulver mit 2.5 g Seelen innig gemengt und im Gasofen unter Borax eingeschmolzen. Bei etwa Goldschmelzhitze erfolgte ein glatter glänzender König. Derselbe war dunkelgrau, nicht ganz so hart wie Selenpalladium, spröde und zeigte eine hervorragende Spaltbarkeit, indem er bei gelindem Schlag oder Druck in glänzende Blättchen zersprang. Vor dem Lötrohr schmoz die Verbindung unter Selenabgabe zur Kugel. Auch im offenen Tiegel über freier Flamme vereinigten sich Platin und Selen unter Erglühen zu einer grauen Masse, die nachher unter Borax im Gasofen glatt zusammenschmolz. Die Verbindung hatte die Formel PtSe. Es fanden sich in 0.3005 g 0.2160 g Pt.

Gefunden:	Berechnet:
71.87 % Pt	71.17 % Pt.

---

[1] Gmelin-Kraut, 2, 1074.

[2] Vergl. Schneider, *Pogg. Ann.* **138**, 604; **148**, 633.

[3] Gmelin-Kraut, 2, 1078.

[4] Dammer, *Handbuch der anorg. Chemie*, 1893, und Graham-Ottos *Handbuch*, 1889.

Es wurden nun 25 g Platinpulver, mit 1 g Selen gut gemischt, unter einer Sanddecke im DEVILLE-Ofen eingeschmolzen. Es erfolgte ein teilweise geschmolzener König, welcher beim Auflösen in kaltem Königswasser hellglänzende Körperchen hinterliefs, welche den aus Palladium erhaltenen Selenpalladiumkörperchen ähnlich sahen. Einige jedoch erschienen gesplittert, manchmal mit glänzenden Spaltflächen, was ja mit der am Selenplatin beobachteten Spaltbarkeit übereinstimmen würde. Eine Formel liefs sich für dieselben nicht feststellen. Die Analyse ergab in 0.1840 g 0.1475 g Pt = 80.16 % Pt.

Bei dem Versuch, Pd_2S und PdSe in Wismut krystallisieren zu lassen, wurde in beiden Fällen ein Filz von kleinen wismuthaltigen Nädelchen erhalten, welche in ihrem Äufseren der später noch zu beschreibenden Wismutpalladiumverbindung glichen.

Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen.

Bei der Verarbeitung der platinhaltigen Rückstände aus der Goldscheidung wird, wie schon erwähnt, zuerst das Platin aus der Lösung in Königswasser durch Salmiak zum allergröfsten Teil ausgefällt und dann das Palladium aus der Mutterlauge als Palladosamminchlorid gewonnen. Es wird durch Ammoniak ein fleischfarbener Niederschlag erzeugt, derselbe in der Hitze im Überschufs des Fällungsmittels wieder gelöst und schliefslich durch Salzsäure das Palladosamminchlorid als gelbes Salz ausgefällt. Ist der Niederschlag, welcher durch Ammoniak entsteht, rein, so löst er sich beim Erwärmen im Überschufs wieder vollkommen auf. Oft aber fallen mit demselben ein grofser Teil der in der Lösung enthaltenen Verunreinigungen, meist Arsen, Antimon und Wismut, aus, die sich nicht wieder lösen. Sie bilden einen braunen Schlamm, welcher auch beträchtliche Mengen von Platinmetallen zurückhält. Derselbe, mit Flufs und Kohle geschmolzen, hinterläfst beim Behandeln mit kaltem Königswasser häufig krystallisierte Körperchen. Die Muttermasse besteht gewöhnlich zum grofsen Teil aus Wismut, ist also leicht schmelzbar und bietet daher schwerer schmelzbaren Verbindungen Gelegenheit, sich in Krystallen abzuscheiden. Solche Kryställchen, aus früherer Zeit stammend, enthielten nach der qualitativen Prüfung Platin, Palladium, Kupfer, Wismut, Arsen und Antimon. Unter dem Mikroskop zeigten sich neben gut ausgebildeten Würfeln Gebilde unregelmäfsiger Gestalt. Die Körperchen waren also nicht einheitlich und wurde daher eine quantitative Ana-

lyse nicht unternommen. Einmal enthielt ein König, erhalten beim Zusammenschmelzen des erwähnten Ammoniakniederschlags, eine Druse mit prachtvoll ausgebildeten Krystallen, meist verzerrten Würfeln (Fig. 21). Einzelne derselben zeigten Würfel mit abgestumpften Ecken und Kanten, entsprechend scheinbar einer Kombination von Würfel, Oktaëder und Rhombendodekaëder. Dieselbe ist am Speiskobalt beobachtet worden, welcher, wie die Analyse ergab, eine diesen Krystallen analoge Zusammensetzung hat. Einzelne Beobachtungen deuteten aber darauf hin, dafs hier eine pyritoëdrische Hemiëdrie vorliege, und nicht das Rhombendodekaëder, sondern das Pentagondodekaëder hier die Kanten abstumpfe, entsprechend der in Fig. 22 gezeichneten Kombination. So zeigte eine

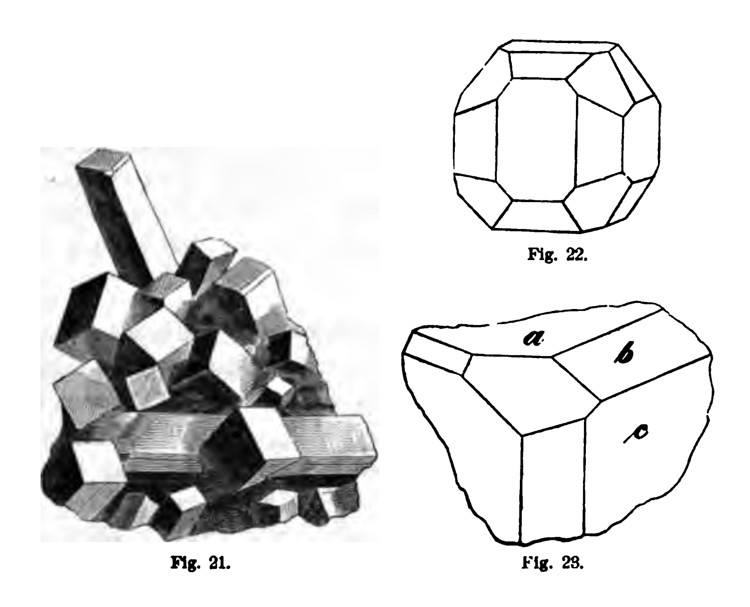


Fig. 22.

Fig. 21.

Fig. 23.

Würfelecke an den Abstumpfungen deutlich die schiefen Kombinationskanten zwischen O und $\frac{\infty O m}{2}$. Dieselbe erlaubte auch eine Messung der Kantenwinkel zwischen $\infty O \infty$ und $\frac{\infty O m}{2}$, d. h. in beistehender Figur zwischen *a* und *b* und zwischen *b* und *c* (Fig. 23). Dieselbe ergab:

$$\sphericalangle\, a : b = 153^0\, 15'\, 50''$$

$$\sphericalangle\, b : c = 116^0\, 42'\, 24''.$$

Aus $\sphericalangle\, a : b = 153^0\, 15'\, 50''$ berechnet sich das Axenverhältnis

= 1 : 0.5037. Die abstumpfenden Flächen gehören also einer Form $\frac{\infty O 2}{2}$ an.

Die Krystalle waren hart und spröde. Vor dem Lötrohr entwich viel Arsen, der Rest schmolz zum Korn, welches viel Platin neben etwas Palladium enthielt. Eine trockene Probe durch Ansieden und Abtreiben ergab ca. 45 % Platinmetall. Die quantitative Analyse wurde durch Aufschliefsen im Chlorstrom ausgeführt.

In einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase wurde die feingepulverte Substanz im Porzellanschiffchen erhitzt, während ein langsamer Strom trockenen, luftfreien Chlors aus einer Chlorbombe darüber geleitet wurde. Die übergehenden Chloride wurden in zwei hinter einander gelegten, mit Wasser gekühlten VOLHARDschen Vorlagen aufgefangen. Dieselben enthielten eine Lösung von 4 Teilen verdünnter Salzsäure (1HCl : $4H_2O$) und 1 Teil 10 %iger Weinsäure. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis alle leichter flüchtigen Chloride übergegangen waren und ein dunkelbraunes Sublimat sich in dem kälteren Teile des Rohres ansetzte. Nach dem Erkalten im Chlorstrom wurde das Schiffchen vorsichtig aus dem Rohr genommen und das noch in dem Rohre sitzende Sublimat zu der Lösung in den Vorlagen gespült.

Aus dieser Lösung wurde zunächst durch Aufkochen das Chlor vertrieben und dann längere Zeit unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Niederschlag wurde 24 Stunden absitzen lassen, filtriert und das Filtrat nochmals durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft. Im Filtrat war dann nur noch etwas bei der Aufschliefsung mit übergegangenes Eisen zu bestimmen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde in Königswasser gelöst, ungelöster Schwefel abfiltriert und nach Zusatz von Weinsäure das Arsen aus der möglichst wenig verdünnten Lösung als arsensaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gewogen. In das Filtrat wurde nun wieder längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag bestand hauptsächlich aus Antimonsulfid. Dieses wurde mit frischem Schwefelammonium vom Filter in einen tarierten Tiegel gelöst, eingedampft, mit rauchender Salpetersäure oxydiert und nach dem Glühen als Sb_2O_4 ausgewogen. Das Filter, auf dem ein geringer, in Schwefelammonium unlöslicher Rest des Schwefelwasserstoffniederschlages geblieben, wurde verascht und gemeinsam mit

dem bei der Aufschliefsung in dem Schiffchen gebliebenen Rückstand weiter verarbeitet.

Dieser Rückstand wurde in wenig Königswasser mit der gerade eben genügenden Menge Salpetersäure gelöst, und nach nochmaligem Einengen mit Salzsäure und Wasser das Platin durch festen Salmiak gefällt. Dann wurde in der schon beschriebenen Weise das Palladium durch Aufkochen mit Salpetersäure und Salmiak als Palladiumsalmiak abgeschieden. Nun wurde in die fast farblose, verdünnte Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen eingeleitet. Im Filtrat war nur noch Eisen zu bestimmen. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde mit frischem Schwefelkalium behandelt, um zu prüfen, ob etwa Antimon bei der Aufschliefsung nicht mit übergegangen war. Dann wurde der Niederschlag in Salpetersäure gelöst. Dabei blieb ein dunkler, ungelöster Rückstand, welcher sich nach dem Glühen als Gold herausstellte. Aus der verdünnten Lösung wurde wenig Silber, welches zu Anfang in dem konz. Königswasser gelöst geblieben war, mit Salzsäure gefällt. Dann wurde die Lösung mit Schwefelsäure abgeraucht, um die Salzsäure wieder zu entfernen, und aus der schwefelsauren Lauge das Kupfer elektrolytisch gefällt. Wismut, welches sich bei einer früheren Analyse von nicht genau demselben Material gefunden hatte, war in dem zuletzt analysierten Material nicht enthalten. Damals wurde dasselbe nach dem Silber durch Verdünnen gefällt.

Die Analyse ergab:

In 0.5164 g Material:

0.2312 g Pt	=	44.77 % Pt
0.0128 g Pd	=	2.48 % Pd
0 0135 g Au	=	2 61 % Au
0.0407 g Cu	=	8.18 % Cu
0.0123 g Fe_2O_3	=	1.67 % Fe
0.0072 g AgCl	=	1.09 % Ag
Summe der Metalle	=	60.80 %.

In 0.9388 g desselben Materials:

0.8785 g $MgNH_4AsO_4 + aq$	=	36.85 % As
0.0128 g Sb_2O_4 (aus 0.4975 g)	=	2.03 % Sb
As + Sb		38.88 %
		99.68 %.

Die Analyse giebt direkt kein einer Formel entsprechendes Resultat. Die Formel $PtAs_2$ verlangt 56.32 % Pt und 43.68 % As. Nun stehen allerdings Pt + Au + Pd (49.86 %) zu Sb + As (38.88 %)

nahezu in demselben Verhältnis. Erwägt man ferner, dafs aufgewachsene Krystalle, wie die vorliegenden es waren, meist nicht ganz rein sind, dafs sie Einschlüsse beherbergen, oder Teile der Masse, die als Unterlage dient, ihnen anhaften können, wie man bei dieser Analyse nicht wissen kann, ob Kupfer und Eisen aus solchen Verunreinigungen stammen oder an der Konstitution teilnehmen, endlich, dafs gerade der den Krystallen offenbar isomorphe Speiskobalt oft infolge solcher Beimengungen bei der Analyse einen zu geringen Arsengehalt angiebt,[1] so kann man die Zusammensetzung nach der Formel $PtAs_2$ im Grofsen und Ganzen als erwiesen annehmen. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht aber besonders der folgende Versuch.

Es wurde nämlich versucht, die zuerst erwähnten, beim Zusammenschmelzen des braunen Schlammes in der geschmolzenen Masse auskrystallisierten Körperchen, die ja ihrer Entstehung nach eine ähnliche Zusammensetzung wie die untersuchten Krystalle erwarten liefsen, nochmals, eventuell reiner und gröfser zu erhalten. Es wurde zu diesem Zwecke eine gröfsere Menge des braunen Ammoniakniederschlags gesammelt, getrocknet und mit Flufs und Kohle geschmolzen. Der Versuch gelang über Erwarten gut. Es erfolgte ein König, welcher in einer Muttermasse, die aus viel Wismut und Kupfer neben Platinmetallen bestand, prachtvolle Krystalle enthielt, welche sich in kaltem Königswasser unversehrt auslösen liefsen.

Die Krystalle waren im Gegensatz zu den in einer Druse gebildeten Krystallen aus einer leichter schmelzbaren Muttermasse frei heraus krystallisiert. Sie waren dabei in der noch flüssigen Masse zu Boden gesunken und safsen daher meist an der unteren Seite des Königs. Sie waren daher auch reiner und genauer der Formel $PtAs_2$ entsprechend zusammengesetzt, als jene aufgewachsenen Krystalle, wie die untenstehende Analyse ergab.

Was ihre Form anbetrifft, so bildeten sie Gruppen von teils treppenförmig, teils unregelmäfsig durch einander gewachsenen Würfeln, darunter einige mit abgestumpfen Ecken. Eine Abstumpfung der Kanten wurde nicht beobachtet. Die Krystalle waren hübsch ausgebildet und hatten die meisten Durchmesser von mehreren Millimetern (Fig. 24). Oft safsen auf den treppenförmigen Gruppen noch kleine Würfelchen. Sie zeigten eine unvollkommene Spaltbarkeit nach dem Würfel. Die Oberfläche der Krystalle war

---

[1] Tschermak, *Mineralogie*, S. 338.

rauh, die Farbe bleigrau, auf den Spaltflächen metallglänzend. Auffallend war die grofse Härte, die etwa der des Quarzes gleichkam.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie bei den anderen Krystallen ausgeführt. Sehr interessant war ein Gehalt an Iridium. Der gröfste Teil desselben blieb beim Auflösen des Rückstandes aus dem Schiffchen ungelöst. Geringe Mengen, die beim Kochen mit dem konz. Königswasser doch in Lösung gegangen waren, fanden sich nach dem Ausfällen des Platins und Palladiums im



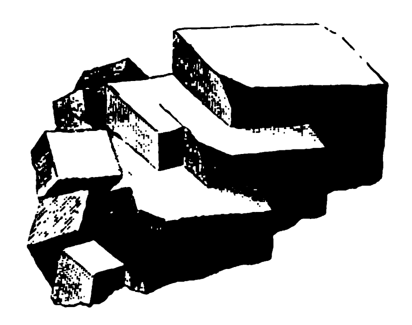


Fig. 24.

Schwefelwasserstoffniederschlag. Auch enthielten die Krystalle etwas Bi, dagegen kein Au und Ag. Die Analyse ergab in 0.8275 g

0.4225 g Pt	= 51.07 % Pt
Spur Pd	—
0.0342 g Ir	= 4.26 % Ir
0.0055 g Cu (aus 1.0455 g)	= 0.42 % Cu
0.0037 g Fe_2O_3	= 0.25 % Fe
Summe der Metalle	56.00 %
0.8340 g $MgNH_4AsO_4 + aq$	= 39.69 % As
0.0230 g Sb_2O_4	= 2.19 % Sb
0 0088 g Bi_2O_3	= 0.95 % Bi
As + Sb + Bi	= 42.83 %.
	98.83 %.

Die Krystalle entsprechen also ziemlich genau der Formel $PtAs_2$, welche 56.32 % Pt und 43.68 % As verlangt.

Nachdem ich meine Untersuchungen über diese künstlichen Arsenplatinkrystalle schon beendet hatte, wurde mir durch die Güte des Herrn Geheimrat Cl. Winkler in Freiberg eine Abhandlung

zur Verfügung gestellt, welche ein natürliches Arsenplatinvorkommen, den Sperrylith, behandelt.[1] Derselbe ist in den meisten neueren Handbüchern noch nicht erwähnt. Dieser Sperrylith stimmt in jeder Beziehung mit den hier untersuchten künstlichen Krystallen überein. Seine Zusammensetzung ist $PtAs_2$ mit etwas Rhodium und etwas Antimon. Seine Krystallform ist regulär, meist der Würfel in Kombination mit dem Oktaëder. Auch die Abstufung der Würfelkanten durch das Pentagondodekaëder $\frac{\infty O 2}{2}$ wurde am natürlichen Arsenplatin beobachtet. Seine Farbe, die unvollkommene Spaltbarkeit, seine Härte, welche als zwischen der des Feldspats und der des Quarzes stehend beobachtet wurde, stimmen ebenfalls mit den Eigenschaften der künstlichen Krystalle überein.

Nachdem festgestellt war, dafs sich in einer geschmolzenen Muttermasse Krystalle von der Zusammensetzung $PtAs_2$ gebildet hatten, hätte ja die synthetische Darstellung von krystallisierten Arsenverbindungen des Platins und Palladiums am nächsten gelegen. Dafs beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Platin oder Palladium die Verbindungen $PtAs_2$ und $PdAs_2$ als stahlgraue, spröde, amorphe Körper entstehen, ist bekannt.[2] Um aber Krystalle durch Lösen in einem Schmelzflufs zu erzielen, hätte man entweder, da ja Arsen sich nicht in offenen Gefäfsen einschmelzen läfst, ein Verfahren einschlagen müssen, wie MARGOTTET es zur Darstellung krystallisierten Silberglanzes im geschmolzenen Schwefel verwendete, indem er denselben im geschlossenen Rohr erhitzte, oder man hätte, analog dem Vorgang bei der zufälligen Bildung der Arsenplatinkrystalle, eine indifferente, leichter schmelzbare Legierung als Lösungsmittel anwenden müssen. Ein solches wäre aber erst durch eine Reihe von Versuchen aufzufinden gewesen. Es erschien daher einfacher, den Arsenverbindungen analoge Antimon- und Wismutverbindungen darzustellen, da sich dabei Wismut und Antimon selbst als leichter schmelzbares Krystallisationsmittel benutzen liefsen.

Antimonplatin.

Nach SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN[3] verbinden sich 1 Teil Platinschwamm und 2 Teile Antimonpulver leicht unter Erglühen.

---

[1] *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] (1889) Vol. XXXIII. Sperrylithe a new minerale by MORACE L. WELLS.

[2] GMELIN-KRAUT, 2, 1192.

[3] GMELIN-KRAUT, 2, 1192.

Beim Schmelzen in der Rotglut hinterbleibt ein spröder, grauer Regulus mit krystallinischem Bruch. In den Höhlungen solcher Könige fand CHRISTOFFLE schöne hexagonale Krystalle.[1]

Nachdem eine vorläufige Schmelzung von 28 g Antimon und 0.5 g Platin die Bildung von hübschen Krystallen erwiesen hatte, wurde ein gröfserer Versuch gemacht. Es wurden 400 g gepulvertes Antimon mit 10 g Platinpulver unter einer Glasdecke im Koksofen zusammengeschmolzen. Der erhaltene König zeigte auf der Bruchfläche einige Drusen, in welchen einige würfelähnliche Krystalle safsen. Das Antimon besafs seine gewöhnliche Struktur, vielleicht etwas feiner krystallinisch, wie reines Antimon. Auch zeigten sich hellere Pünktchen in demselben. Zur Auflösung der Kryställchen wurde hier, wie bei den folgenden Antimonverbindungen, eine Mischung von 1 Teil verdünnter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) und 1 Teil konz. Weinsäurelösung angewendet. Nach längerer Einwirkung der Säure zeigten sich in dem König hübsche Kryställchen, welche fast nur an der unteren Aufsenseite des Königs safsen und dort ein hübsches Relief bildeten. Auch hier waren also die schwereren Krystalle in der noch flüssigen Muttermasse zu Boden gesunken und dort weitergewachsen, gerade wie Kochsalzkrystalle beim Verdunsten einer gesättigten Lösung. Es liefsen sich hübsche, zum Teil mehrere Millimeter grofse Kryställchen, oft zu mehreren verwachsen, herauslösen. Sie waren dunkelgrau, mit glänzenden, oft eingefallenen Flächen, sehr hart und so spröde, dafs sich nur wenige ringsum unversehrte Krystalle isolieren liefsen. Mehrere derselben zeigten deutlich die Kombination von Würfel und Oktaëder, mit vorwaltendem Oktaëder (Fig. 25), meistens jedoch in sehr einseitiger Ausbildung, so dafs sich viele Krystalle von ähnlicher Form, wie nachstehende Zeichnung (Fig. 26), vorfanden.

Die Analyse wurde durch Aufschliefsen im Chlorstrom ausgeführt. Sie ergab die Formel $PtSb_2$. Es fanden sich in 0.4140 g 0.1837 g Pt, in 0.5394 g 0.4068 g $Sb_2S_3 + 0.0073$ g Sb_2O_4.

Gefunden:	Berechnet:
44.37 % Pt	44.83 % Pd
54.93 % Sb	55.17 % Sb.
99.30 %	100.00 %

[1] CHRISTOFFLE, *Recherches sur les combinaisons de l'antimoine* (Göttingen 1863).

Wismutplatin.

Nach GEHLEN[1] verbinden sich 1 Teil Platinschwamm und 2 Teile Wismut leicht ohne Feuererscheinung zu einer spröden leichtflüssigen Masse von blätterigem Bruch.

Nachdem ein vorläufiger Versuch die Bildung von Krystallen erwiesen hatte, wurden 400 g Wismut mit 10 g Platin unter Glas im Koksofen zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Beim Behandeln des Königs mit verdünnter kalter Salpetersäure zeigte sich, dafs auch hier die grofse Masse der Kryställchen an

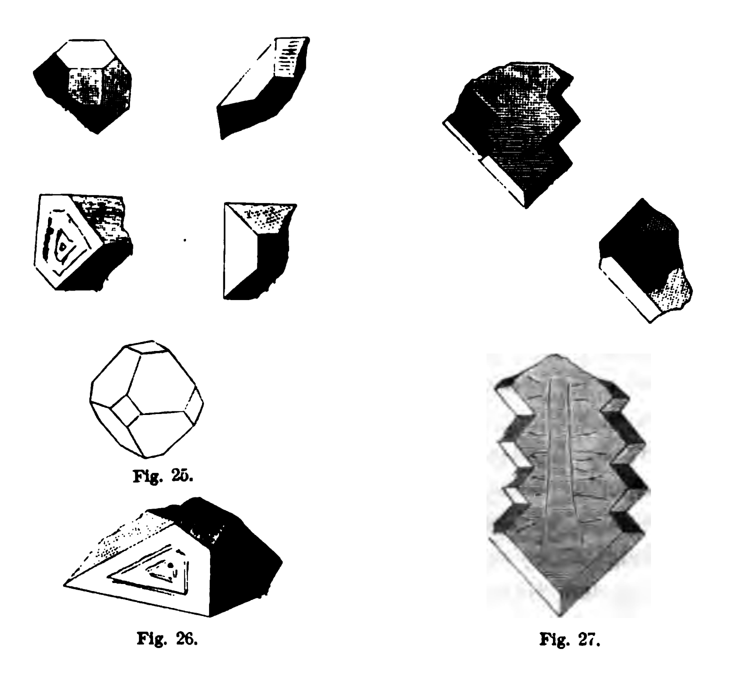


Fig. 25. Fig. 26. Fig. 27.

der Aufsenseite des Königs safsen. Doch war auch das Innere desselben von kleinen Kryställchen durchsetzt. Es waren dunkelgraue, braun und blau anlaufende, aufserordentlich spröde, unregelmäfsig durcheinander gewachsene Blättchen, zum Teil von einigen Millimetern Durchmesser. Sie zerbrachen sehr leicht und zeigten daher nur wenige die nachstehenden, wohl quadratischen Formen unter dem Mikroskop (Fig. 27).

Zum Zweck der Analyse wurde das Material in möglichst wenig Königswasser gelöst, indem zu wenig konz. Salzsäure nur gerade

[1] GMELIN-KRAUT 2, 1093.

so viel Salpetersäure tropfenweise zugegeben wurde, als zum Lösen des Materials erforderlich war. Aus der Lösung wurde zuerst Wismut durch Verdünnen als BiOCl gefällt und auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen. Dann wurde die Lösung durch Eindampfen möglichst eingeengt, das Platin als Platinsalmiak gefällt und nach dem Glühen als Metall gewogen. Ein wenig Wismut, das noch in Lösung geblieben, wurde zuletzt durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit dem Filter verascht, mit Salpetersäure oxydiert, geglüht und als Bi_2O_3 ausgewogen. Sonderbarerweise ergab die Analyse auch noch 0.85 % Silber, welches vor dem Fällen des Wismuts als Chlorsilber abfiltriert wurde. Das mir zur Verfügung stehende Wismut gilt als technisch rein. Jedoch kann zuweilen ein Silbergehalt bis zu höchstens 0.1 % in demselben vorkommen. Es hat sich hier also offenbar der geringe Silbergehalt des Wismuts in der Platinwismutverbindung angesammelt. Das Resultat der Analyse weicht etwas von der erwarteten Formel $PtBi_2$ ab, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dafs durch die Einwirkung auch der verdünnten Säure sich leicht etwas Wismut aus der Verbindung auslöst, ohne dafs Platin mit in die Lösung gehen kann.

Es fanden sich in 1.1047 g Material 0.3765 g Pt, 0.8757 g BiOCl + 0.0063 g Bi_2O_3 und 0.0125 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
34.08 % Pt	31.92 % Pt
64.19 „ Bi	68.08 „ Bi
0.85 „ Ag	—
99.12 %	100.00 %

Antimonpalladium.

Palladium und Antimon verbinden sich nach FISCHER[1] unter Feuererscheinung zu einer schmelzbaren spröden Verbindung.

20 g Antimon und 0.5 g Palladium wurden unter Glaspulver zusammengeschmolzen und langsam erkalten lassen. Beim Auflösen des erhaltenen Königs in Salpeter-Weinsäure hinterblieb ein Pulver kleiner grauer Körperchen. Dieselben machten zwar den Eindruck von Krystallen oder Krystallsplittern, waren aber offenbar von der Säure angefressen und liefsen keine bestimmte Krystallform erkennen. Einige zeigten eine federartige Anordnung. Auch hier ergab die Analyse nur annähernd die erwartete Zusammensetzung $PdSb_2$.

[1] GMELIN-KRAUT 2, 1252.

Eine trockene Probe ergab 33 % Pd. Eine Analyse auf nassem Wege ergab in 0.6715 g 0.2326 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
34.64 % Pd	30.74 % Pd.

Auch hier mufs man wohl eine Einwirkung der Säure auf die Kryställchen annehmen, die bei der Kleinheit der Körperchen naturgemäfs viel stärker sein mufs. Eine gröfsere Schmelzung wurde nicht unternommen, da kein besseres Resultat zu erwarten war.

Wismutpalladium.

Palladium und Wismut zu gleichen Teilen zusammengeschmolzen geben eine graue, spröde, stahlharte Legierung.[1]

Es wurden 20 g Wismut und 1 g Palladium zusammengeschmolzen. Der erhaltene König war auffallend spröde. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure zeigten sich in demselben kleine Nädelchen, und bei weiterer Einwirkung der Säure hinterblieb zuletzt eine filzige Masse, aus kleinen, zum Teil nur mikroskopisch erkennbaren Nädelchen bestehend. Bestimmbare Formen liefsen sich an den Kryställchen, die meist büschelförmig zusammengewachsen waren, nicht erkennen. Die Analyse wurde ebenso ausgeführt wie die der Wismutplatinverbindung und ergab die Formel $PdBi_2$. In 0.7620 g fanden sich 0.7528 g BiOCl und 0.1582 g Pd.

Gefunden:	Berechnet:
20.76 % Pd	20.31 % Pd
79.14 „ Bi	79.69 „ Bi
99.90 %	100.00 %

Die hier beschriebenen Arsen-, Antimon und Wismutverbindungen des Platins und Palladiums sind also nach dem Typus des Pyrits zusammengesetzt. In der allgemeinen Formel MeX_2 treten hier für Me Pt und Pd, für X As, Sb und Bi ein. Arsenplatin und Antimonplatin zeigen auch die Formen des regulären Systems, welche vielen Mineralien jener Gruppe eigentümlich sind.

Wismutgold.

Beim Zusammenschmelzen von 100 g Wismut und 3 g Gold wurde ein Wismutkönig erhalten, der beim Auflösen in verdünnter

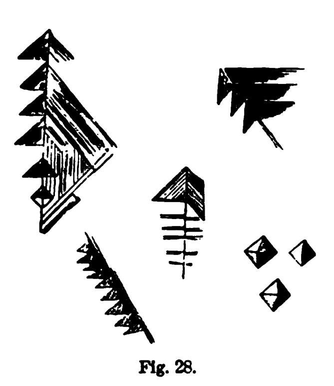
[1] Gmelin-Kraut 2, 1252.

kalter Salpetersäure (1.1 spez. Gew.) ein gelbgraues Krystallpulver hinterliefs. Dasselbe enthält nach einer Abtreibeprobe ca. 74 % Au. Hier wurde nun eine Anzahl Versuche angestellt, um gröfsere Kryställchen zu erzielen.

Zunächst wurde Wismut in einem offenen Thonschälchen über einem gewöhnlichen Brenner geschmolzen. Es löste, nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ein hineingehängtes Goldstreifchen rasch und vollständig auf. Das Wismut wurde mehrere Stunden lang im flüssigen Zustand erhalten und dann langsam erkalten lassen.

Ferner wurde Wismut mit etwa 3 % Gold in einem Luftbade bei 300° längere Zeit flüssig gehalten, darauf bei langsam sinkender Temperatur (bis 250°) erstarren lassen, dann wieder längere Zeit bis 300° erhitzt, wieder erstarren lassen und dieser Vorgang mehrere Male wiederholt. Diese Behandlungsweise wurde zuerst von Sainte-Claire Deville[1] angewendet, um schwerlösliche Substanzen in gröfseren Krystallen zu erhalten.

Endlich wurde noch eine gröfsere Schmelzung von 400 g Wismut und 10 g Gold ziemlich heifs gemacht und im Ofen sehr langsam erkalten lassen. Bei allen diesen Versuchen wurden keine erheblich gröfseren Krystalle erhalten.


Fig. 28.

Auf der frischen Bruchfläche zeigten die Wismutkönige auffallend kleinere Krystallbildung als reines Wismut und auf den Krystallflächen helle Pünktchen. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure erwies sich der ganze König mit kleinen teils grauen, teils messingfarbenen Kryställchen durchsetzt. Unter dem Mikroskop zeigten sie sich meist zu sonderbaren Gruppen vereinigt. Einzelne hatten eine federartige Anordnung. Auch liefsen sich einige kleine Oktaëder erkennen (Fig. 28). Die verschiedene Färbung schien nur auf Einwirkung der Säure zurückzuführen und die Kryställchen trotzdem einheitlich zu sein.

Bei der Analyse fand sich wieder ein Silbergehalt der Krystalle, welcher hier, auf die Menge des verwendeten Wismuts berechnet, etwa $^1/_{1000}$ derselben betrug, so dafs man auch hier annehmen kann,

[1] Doelter, *Chemische Mineralogie*, S. 123.

dafs der geringe Silbergehalt des Wismuts sich in den Kryställchen angereichert hat. Bei der Aufstellung einer Formel mufs der Silbergehalt jedenfalls zum Gold gerechnet werden. Dann stimmt die Zusammensetzung ziemlich gut mit der Formel Au_3Bi. Es fanden sich in 0.3230 g 0.2277 g Au, 0.0115 g AgCl, 0.0957 g BiOCl.

Gefunden:		Berechnet:
70.49 °/₀ Au	73.17 °/₀	73.97 °/₀ Au
2.68 „ Ag		
26.56 „ Bi		26.03 „ Bi
99.75 °/₀		100.00 °/₀

Eine trockene Probe ergab 74.20 °/₀ Ag + Au.

Antimongold.

100 g Antimon mit 3 g Gold ergaben einen König, welcher auf der frischen Bruchfläche sich von reinem Antimon höchstens durch etwas kleinere Krystallbildung unterschied. Nach kurzer Einwirkung der Säure zeigten sich in dem König kleine bronzerote Körperchen, deren Menge nach aufsen zunahm und welche auf der Aufsenseite des Königs zu gröfseren Anhäufungen vereinigt waren, so dafs sie stellenweise ein deutliches Relief auf derselben bildeten. Unter dem Mikroskop machten einige der Körperchen wohl den Eindruck einer krystallisierten Substanz, liefsen aber keine bestimmbaren Formen erkennen. Andere schienen stark von der Säure angegriffen. Auch Schmelzungen mit 10 °/₀ und mehr Gold ergaben keine gröfseren Krystalle. Die rote Farbe war wohl nur auf Einwirkung der Säure zurückzuführen. Denn eine Legierung von 20 °/₀ Antimon und 80 °/₀ Gold, ungefähr der Formel Au_3Sb entsprechend, zeigte auf der frischen Bruchfläche eine graue, auf der mit Salpeterweinsäure behandelten Fläche eine bronzerote Farbe, wie die Kryställchen. Eine trockene Probe durch Ansieden und Abtreiben ergab in dem zuerst ausgelösten Material 82 °/₀ Au. Die Formel Au_3Sb, analog der vorhergehenden Verbindung Au_3Bi, verlangt 83.12 °/₀ Au. Die später ausgelösten Körperchen erschienen unter dem Mikroskop mit weifsen und grauen Partikelchen verunreinigt, die sich nicht völlig herauswaschen liefsen. Sie enthielten daher nur 80.95 °/₀ Au. Bei Versuchen, durch weitere Behandlung mit verdünnter Salpetersäure diese Verunreinigungen herauszulösen, wurden auch die Goldantimonkörperchen angegriffen. Da also kein ganz zuverlässiges Material

zu erhalten war, so kann man eine Zusammensetzung nach der Formel Au_3Sb nur als wahrscheinlich annehmen.

Es folgen nun noch einige Versuche, die nicht weiter verfolgt wurden, die aber zeigen, welcher Ausdehnung diese Methode zur Darstellung krystallisierter Metallverbindungen fähig ist.

So wurden 2 g Nickel in 40 g Wismut eingeschmolzen. Es zeigten sich beim Auflösen kleine, durcheinander gewachsene Nädelchen, welche Nickel und Wismut enthielten. Ähnliche Kryställchen wurden beim Einschmelzen von Nickel in Antimon erhalten.

Speiskobaltkryställchen wurden dadurch dargestellt, dafs man gepulverten, natürlichen Speiskobalt unter Glas in geschmolzenem Blei auflöste und wieder auskrystallisieren liefs. Es zeigten sich in dem Bleikönig kleine Drusen mit schönen, zu Gruppen vereinigten Würfelchen, von welchen einige Abstumpfungen der Ecken, andere Zeichnungen auf den Würfelflächen erkennen liefsen. Auch beim Zusammenschmelzen von 3 g Kobaltoxyd, 6 g Arsen, 1 g Kohle und 2 g Soda mit 100 g Blei unter Glasdecke wurden dieselben Würfelchen erhalten.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben bewiesen, dafs man die Fähigkeit der Metalle, im geschmolzenen Zustand gewisse Verbindungen aufzulösen und dieselben beim Erkalten wieder abzuscheiden, sehr gut zur Synthese krystallisierter, künstlicher Mineralien benutzen kann. Jedoch können, wie die eingehenden Versuche mit Schwefelsilber gelehrt, und alle ausgeführten Synthesen bestätigt haben, die betreffenden Substanzen sich nur dann in Krystallen abscheiden, wenn sie schwerer schmelzen als die Metalle, welche sie gelöst enthalten.

Folgende Tabelle enthält die im Laufe dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen.

Bezeichnung	Formel	Krystallform	Min. Name
Schwefelblei	PbS	Reguläre Würfel	Galenit
Selenblei	$PbSe$	„ „	Clausthalit
Schwefelwismut	Bi_2S_3	Rhombische Nädelchen	Bismutit
Selenwismut	Bi_2Se (?)	Reguläre Oktaëder	
Selensilber	Ag_2Se	Reg. Rhombendodekaëder	Naumannit
Schwefelsilberwismut	$AgBiS_2$	Reguläre Oktaëder	
Selensilberwismut	$(Ag.Bi)_2Se$(?)	„ „	
Arsenplatin	$PtAs_2$	Regulär. $\infty O \infty . O . \frac{\infty O2}{2}$	Sperrylith
Antimonplatin	$PtSb_2$	Regulär. Oktaëder u. Würfel	
Wismutplatin	$PtBi_2$ (?)	Quadratische (?) Blättchen	
Antimonpalladium	$PdSb_2$ (?)	?	
Wismutpalladium	$PdBi_2$	Nädelchen	
Wismutgold	Au_3Bi	Regulär (?)	
Antimongold	Au_3Sb (?)	?	

In amorphem Zustand dargestellt, analysiert und beschrieben wurden aufserdem:

Palladiumsubsulfür . . . Pd_2S,
Palladiumselenür . . . $PdSe$,
Platinselenür . . . . . $PtSe$.

Im Laufe der Versuche wurde mehrfach beobachtet, dafs Schwefel und Selen unter ganz gleichen äufseren Verhältnissen keine analogen Verbindungen bildeten.

So ergab Schwefel, in Wismut eingetragen, dem natürlichen Wismutglanz entsprechende Kryställchen, während Selen in Wismut nicht die erwartete, jenen isomorphe Verbindung Bi_2Se_3, sondern reguläre Oktaëder, wahrscheinlich von der Formel Bi_2Se bildete.

Beim Einschmelzen von Schwefelsilber in Wismut entstanden Oktaëder von der Zusammensetzung $AgBiSe_2$, indem sich Wismut gegen Silber umsetzte. Selensilber dagegen löste sich in Wismut unverändert auf und krystallisierte beim Erkalten in Rhombendodekaëdern aus.

Während Palladium mit einem Überschufs von Schwefel unter Borax geschmolzen die Verbindung Pd_2S ergab, erhielt man beim Schmelzen von Palladium mit überschüssigem Selen einen Körper von der Zusammensetzung $PdSe$.

Platin und Schwefel liefsen sich nicht zusammenschmelzen, während Platin und Selen unter Borax die Verbindung $PtSe$ ergaben, die erst beim Glühen an der Luft ihr Selen verlor.

Im überschüssigen Palladium bildete Schwefel Körperchen von der Formel Pd_2S, während Selen hier Körperchen bildete, welchen wahrscheinlich die Formel Pd_4Se zukommt.

Platin und Palladium bildeten im geschmolzenen Antimon und Wismut Verbindungen nach dem Typus des Pyrits, wie z. B. $PtSb_2$. Gold bildete im Wismut die Verbindung Au_3Bi und eine derselben analoge wahrscheinlich auch im Antimon.

Anhang.

Durch die Lektüre des Werkes von Prof. Behrens[1] in Delft wurde ich darauf gebracht, auch bei den von mir ausgeführten Versuchen den Einfluſs der Abscheidung gewisser Verbindungen in den Metallen auf die Struktur derselben etwas zu untersuchen.

Behrens führt in jenem Werke aus, daſs fast jedes Metall krystallinisch erstarre, daſs aber bei reinem Metall die Gruppen der Krystalle so vollkommen in einander wachsen, daſs die krystallinische Struktur nicht mehr zu erkennen ist. Scheiden sich jedoch zwischen den Krystallen Oxyde oder Sulfide aus, so können dieselben den Zusammenhang der Krystalle der Metallmasse beeinträchtigen. Hierdurch erklärt sich die ganz allgemein beobachtete Erscheinung, daſs geringe Mengen von Schwefel, Selen, Antimon, Arsen etc. manche Metalle leichtbrüchig machen, indem sie in denselben Verbindungen bilden, wie sie in der vorliegenden Arbeit beschrieben sind.

So zeigte Silber, welches 2 % Schwefelsilber enthielt, auf der polierten und geätzten Schnittfläche unter dem Mikroskop sehr hübsch die Schwefelsilberkörperchen in unregelmäſsigen Linien angeordnet, wie sie sich zwischen den Silberkrystallen ausgeschieden haben (Fig. 29). Durch diesen Schwefelsilbergehalt wird das Silber leichter brüchig und hat einen grauen, groſszackigen Bruch. Auch auf der Oberfläche der Silberbarren zeigte sich ein Gehalt an Schwefel oder Selen meistens durch stark hervortretende Krystallbildung an (vergl. Fig. 30). Auf der Oberfläche eines Feinsilberbarrens dagegen kann man meistens beobachten, wie die Silberkrystalle in einander gewachsen sind. Die Oberfläche ist vollkommen glatt und zeigt nur in schräg auffallendem Licht teils matte, teils hell glänzende, zackig in einander greifende Felder. Unter dem

[1] Behrens, *Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen.* Hamburg und Leipzig, Leop. Voss. S. 2 ff.

Mikroskop zeigt sich, daſs dieser verschiedene Glanz von einer auſserordentlich feinen Riefung herrührt, welche der Richtung entspricht, in welcher sich die kleinen Silberkryställchen zu gröſseren Gruppen vereinigen, die dann wiederum zu einer einheitlichen Masse zusammenwachsen. Der Bruch solchen reinen Silbers ist weiſs und zähe.

Noch schöner lassen sich ähnliche Erscheinungen an Gold beobachten. Feingoldbarren zeigen oft auf der Oberfläche sehr feine, krystallinische Zeichnungen, die durch die verschiedene Wachstumsrichtung der Krystallgruppen entstehen und in den einzelnen

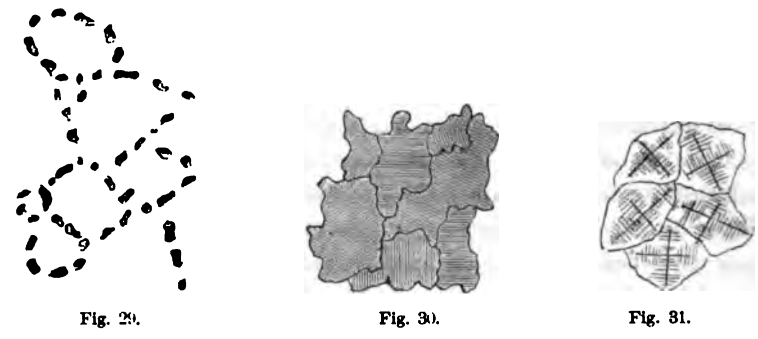


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

Gruppen zwei senkrecht zu einander stehende Axen erkennen lassen (Fig. 31).

20 g chemisch reines Gold wurden nach dem Schmelzen in ein flaches Thonschälchen ausgegossen und das erhaltene, flache Metallstück mit Königswasser geätzt. Weitere 20 g Gold, denen jedoch 200 mg = 1 $^0/_0$ Blei zugesetzt worden war, wurden ebenso behandelt. Unter dem Mikroskop zeigte das reine Gold eine groſse Zahl dicht aneinander geschlossener, unregelmäſsiger Felder von verschiedenem, je nach der Beleuchtung wechselndem Glanz (Fig. 32).

Das bleihaltige Gold dagegen zeigte kleinere Felder, durch dunkle Furchen von einander getrennt. In diesen hatte sich offenbar eine leichter schmelzbare Bleigoldverbindung abgeschieden, welche von der Säure stärker angegriffen wurde, als das reine Gold (Fig. 33). Solches bleihaltiges Gold ist daher sehr spröde und läſst sich leicht durchbrechen, während reines Gold sich bekanntlich durch seine auſserordentliche Duktilität auszeichnet. In der Nähe der Bruchstelle zeigte ein Stück bleihaltiges Gold Risse, welche genau den Fugen zwischen den einzelnen Krystallen folgten (Fig. 34). Die zwischen den Krystallen ausgeschiedene Bleigoldlegierung lieſs sich nicht isolieren. Bei antimonhaltigem Gold, welches ganz dieselben

Erscheinungen aufweist, wurde versucht, die Zwischensubstanz herauszulösen. Königswasser zerstörte dieselbe. Auch durch Behandeln des Goldes mit Quecksilber liefs sie sich nicht isolieren. Wohl aber führte die Elektrolyse zum Ziel. Bei Verwendung einer Goldchloridlösung als Elektrolyt überzog sich das antimonhaltige Gold (2 % Sb) mit einer grauen Haut, die von Zeit zu Zeit abfiel. In derselben liefsen sich noch viele Goldteilchen erkennen, die sich aber nicht entfernen liefsen. Sie enthielt 10 % Antimon. Bei der Elektrolyse in einer Cyangoldlösung zeigten sich in dem Gold Anhäufungen grauer Körperchen, die sich, nachdem etwas mehr Gold gelöst war, abbürsten liefsen. Ihre genaue Zusammensetzung liefs sich nicht feststellen, da eine Probe 22 %, eine andere 41 % Au ergab. Jedenfalls war der Goldgehalt höher, vielleicht ebenfalls der Formel Au_3Sb entsprechend, denn es ist kaum anzunehmen, dafs

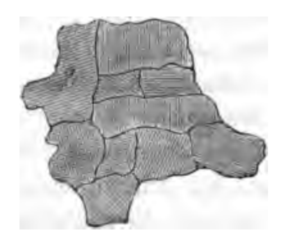


Fig. 32.

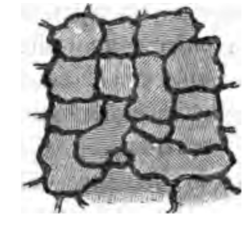


Fig. 33.



Fig. 34.

die Verbindung sich aus Gold ärmer ausscheiden sollte, als aus Antimon. Aus einer goldreichen Verbindung wird aber die Elektrolyse leicht ziemlich viel Gold auslösen können.

Bei Wismut und Antimon wurde insofern ein Einflufs eines Gehaltes an Platin, Palladium und Gold auf das Gefüge dieser Metalle beobachtet, als ein solcher Gehalt eine auffallend kleinere Krystallbildung des Wismut und Antimons zur Folge hat. Die sich ausscheidenden Körperchen hindern eben auch hier den festen Zusammenhalt der einzelnen Krystallgruppen.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde teils im ersten chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin, teils im Betriebslaboratorium der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. im Wintersemester 1893/94 und Sommersemester 1894 ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Februar 1895.

Vorläufige Mitteilung.

Von

Carl Engels.

In dem Nachtrag zu der Abhandlung „Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd" von P. Jannasch und A. Röttgen[1] spricht ersterer die Absicht aus, elektrolytische Ausfällungen von Metallen bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen Substanzen und Wasserstoffsuperoxyd vorzunehmen.

Dies veranlafst mich zu der Mitteilung, dafs ich bereits seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt bin, unter Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd und einer organischen Substanz Mangan elektrolytisch zu bestimmen und von Eisen und Kupfer zu trennen, und dafs ich diese Versuche auch auf andere Metalle ausdehne.

Indem ich gewisse Erscheinungen, die sich bei Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd zeigten, genauer verfolgte, bin ich zu einer Methode der elektrolytischen Manganbestimmung gelangt, die in Bezug auf Genauigkeit, schneller Ausführung und Haften des Niederschlages wohl keiner elektrolytischen Methode nachsteht und es gestattet, innerhalb etwa 1 Stunde 0.5 g MnO_2 und mehr quantitativ abzuscheiden.

Ausführliche Mitteilungen gedenke ich in nächster Zeit zu machen.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 302.

Elektrochem. Laboratorium von Prof. A. Classen, Aachen, 25. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1895.

Referate.

Argon.

(Eine Übersicht.)[1]

Geschichtliches.

In seinen „*Experiments and observations on various knids of air*“ (Manchester 1775 [Deutsche Ausgabe Wien und Leipzig 1778] 1, 178) tritt uns PRISTLEY als der erste entgegen, welcher die atmosphärische Luft der Wirkung der elektrischen Funkenentladung aussetzte. Er beobachtete hierbei die Bildung einer Säure, von der er feststellte, dafs sie nicht durch Oxydation der Materie der Elektroden herrührte, indem er sie erhielt gleichgültig, ob er Eisen-, Kupfer-, Messing- oder Silberelektroden anwandte. Er hielt jedoch diese Säure für Kohlensäure. CAVENDISH zeigte hierauf (*Philosoph. Trans.* 75, 372) 1785 bei sehr sorgfältiger Wiederholung dieser Versuche, dafs die gebildete Säure Salpetersäure ist und der Verbindung des Stickstoffs der Luft mit dem Sauerstoff unter der Einwirkung des Funkens ihren Ursprung verdankt.

Es gelang ihm auch die Synthese der von ihm so erkannten Salpetersäure, indem er im Eudiometer über Kalilauge „5 Teile reine dephlogistisierte Luft (Sauerstoff) mit 3 Teilen gewöhnlicher Luft (atmosphärischer Luft) gemischt“ fast ganz zum Verschwinden brachte, und er beobachtete hierbei die gleichzeitige Bildung von „stark phlogistisiertem Salpeter“ (salpetrigsaures Kali).[2]

CAVENDISH warf bereits die Frage auf, ob das, was in der atmosphärischen Luft als „phlogistisierte Luft“ (Stickstoff) bezeichnet wird, in Wahrheit etwa aus verschiedenen Stoffen bestehe und stellte einen besonderen Versuch an, ob bei der Oxydation des Stickstoffs „ein Rückstand anderer Natur bliebe, der diesen Wechsel nicht mitmachte“. Es zeigte sich, dafs in der That ein Teil unabsorbiert zurückblieb, der, wie die eingehenden Versuche zeigten, nicht mehr als $^1/_{120}$ des in das Eudiometer gelassenen Stickstoffs betrug. CAVENDISH begnügte sich mit diesem Resultat seiner Messungen, dafs der etwaige andere Bestandteil der Atmosphäre nicht mehr als $^1/_{120}$ des vorhandenen Stickstoffs betragen könne.

In der Folgezeit wurde dieser kleine von CAVENDISH beobachtete Rest der Untersuchung nicht unterworfen, man begnügte sich damit, die Luft als wesentlich aus O, N und CO_2 bestehend zu betrachten. Da ein solcher Rest

---

[1] Im Anschlufs an die interessante Abhandlung BERTHELOTS (siehe *Diese Zeitschr.* 9, 4) wird den Lesern eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Argonforschungen nicht unwillkommen sein. Das nächste Heft wird Referate in gewohnter Weise bringen. Die Redaktion.

[2] Eine ausführliche Darstellung siehe OSTWALD, *Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre.* Leipzig 1894.

bei Luftanalysen innerhalb der Fehlergrenzen fällt, so gaben die zahlreichen später ausgeführten Analysen, welche zudem meist blofs auf die genauere Bestimmung des einen oder des anderen Bestandteiles (O, CO_2 etc.) hinzielten, keinerlei Hinweis auf die Existenz eines im atmosphärischen Stickstoff enthaltenen besonderen Restbestandteils.

Die Frage nach der Existenz eines bisher unentdeckten Bestandteiles der atmosphärischen Luft wurde erst 1894 wieder aufgeworfen, als Lord Rayleigh im Verlauf seiner Untersuchungen über die Dichte der wichtigsten Gase das auffallende Resultat erhielt, dafs das spezifische Gewicht des atmosphärischen Stickstoffs wesentlich höher gefunden wird, als dasjenige von Stickstoff, der aus chemischen Verbindungen dargestellt ist (*Chem. News* **69**, 231. *Diese Zeitschr.* **7**, 105).

Im Verlaufe seiner nun in Gemeinschaft mit Ramsay unternommenen Versuche entdeckte dann Rayleigh, dafs in der That neben dem Stickstoff der Luft in dieser noch ein anderer Bestandteil enthalten ist, der sich sowohl chemisch, wie physikalisch (Spektrum) wesentlich davon unterscheidet, und sich infolge seiner chemischen Trägheit von ihm trennen läfst. Sie nannten diesen Restbestandteil „Argon“ (durch Zusammenziehung aus den Worten *ἀν* und *ἐργόν* gebildet) und waren zunächst geneigt, das Argon für ein neues gasförmiges Element zu halten. Die Quantität des in der Luft vorkommenden Argons fanden sie zu 1 °/₀ des vorhandenen Stickstoffes ($^1/_{120}$ des Gesamtvolumens), in überraschender Übereinstimmung mit den alten Versuchen von Cavendish, die hierdurch zu neuer grundlegender Bedeutung gelangen. Es kann wohl mit Recht hervorgehoben werden, dafs seit den Entdeckungen Bunsens mit dem Spektroskop die Anwendung der physikalischen Hilfsmittel bei der chemischen Forschung kaum einen glänzenderen Erfolg zu verzeichnen haben, als diese Bereicherung unserer seit einem Jahrhundert wohl als abgeschlossen betrachteten Kenntnis der Zusammensetzung der Atmosphäre.

Dichte von Stickstoff verschiedener Herkunft.

Seit 1882 beschäftigte sich Lord Rayleigh mit sehr genauen Untersuchungen über die Dichte der wichtigsten Gase (*Proc. Roy. Soc.* **53**, 134), indem er die Gase in einer Kugel von bekanntem Volumen zur Wägung bringt.

Beim Stickstoff ergab sich die Thatsache, dafs der aus der Atmosphäre dargestellte stets ein bedeutend gröfseres spez. Gewicht besitzt, als sogenannter chemischer Stickstoff, d. h. Stickstoff, welcher durch die üblichen Methoden aus chemischen Verbindungen entwickelt wird, während die sich ergebenden Dichtezahlen für den chemischen Stickstoff untereinander in genügender Übereinstimmung standen.

Die für chemischen Stickstoff verschiedener Darstellungsweise erhaltenen Zahlen sind:

Stickstoff aus Stickstoffoxyd	2.3001
„ „ Stickstoffoxydul	2.2990
„ „ salpetrigsaurem Ammon gereinigt bei Glühhitze	2.2987
„ „ Harnstoff	2.2985
„ „ salpetrigsaurem Ammon gereinigt in der Kälte	2.2987
Mittel	2.2990.

Mit Berücksichtigung der Volumverminderung der entleerten Kugel ergiebt der Mittelwert für das Gewicht des „chemischen Stickstoffs“ unter normalen Verhältnissen 1.2505 g pro Liter. Das des atmosphärischen Stickstoffs wurde hingegen zu 1.2572 g pro Liter gefunden.

Atmosphärischer Stickstoff, welcher durch Überleiten über glühendes Magnesium als Magnesiumnitrit gebunden wurde, nach der Zersetzung des Magnesiumnitrits mit Wasser in Ammoniak übergeführt, zeigte jedoch ebenfalls das spez. Gewicht des „chemischen Stickstoffs“, wenn es aus dem erhaltenen Ammoniak (resp. Salmiak) durch unterbromigsaures Natron wieder in Freiheit gesetzt worden war.

Die gröfsere Dichte des atmosphärischen Stickstoffs findet nach diesem Versuche seine Erklärung in der Annahme eines schwereren Bestandteiles, der sich nicht mit Magnesium verbindet.

Argon ein Bestandteil der Luft.

Die Existenz eines derartigen Körpers erweist sich in positiver Weise durch seine Isolierung, welche Rayleigh und Ramsay in der That glückte. Es ist möglich, diesen schweren Bestandteil der Luft, der den Namen Argon erhalten hat, sowohl anzureichern, als auch fast rein darzustellen. —

Darstellungsmethoden des Argons.

Es sind von Rayleigh und Ramsay bisher zwei Methoden, Argon aus der Atmosphäre darzustellen angewandt worden. Sie beruhen beide auf der Entfernung des Stickstoffs und der übrigen Bestandteile aus der Atmosphäre.

1. Darstellung mittels rotglühenden Magnesiums. Man leitet atmosphärische Luft zur Befreiung von Sauerstoff zunächst über rotglühendes Kupfer. Der Rückstand wird aus einem Gasometer durch eine mit Kupfer gefüllte Verbrennungsröhre geleitet, um so die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Das hier ausströmende Gas gelangt durch eine mit Schwefelsäure gefüllte U-Röhre und, durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd weiter getrocknet in eine Verbrennungsröhre, die vollständig mit Magnesiumdraht gefüllt und zur Rotglühhitze gebracht ist. Das nun erhaltene Gas wird in einem Gasometer von 3—4 l Inhalt aufgefangen. Eine einzige Magnesiumröhre kann 7 oder 8 l Stickstoff absorbieren. Die Temperatur mufs nahe dem Schmelzpunkt des Glases sein und der Gasstrom daher so reguliert werden, dafs die bei der Reaktion entwickelte Wärme die Röhre nicht zum Schmelzen bringt.

Zur weiteren Entfernung von Stickstoff und Sauerstoff wird der Rückstand von neuem durch ein Rohr, welches halb mit Kupfer und halb mit Kupferoxyd gefüllt ist, geleitet, dann durch eine Röhre, die zur Hälfte mit Natronkalk und zur Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist und aufgefangen. Das so erhaltene Gas wird von neuem über rotglühenden Magnesiumdraht geleitet bis eine weitere Absorption an Stickstoff nicht mehr stattfindet. Die Trennung von Stickstoff geht zum Schlufs sehr langsam, wird aber durch Kreisen über rotglühendes Magnesium in einigen Tagen vollständig erreicht. Bei der Erneuerung der Magnesiumröhren ist es zweckmäfsig, die gebrauchten vor dem Abkühlen leer zu pumpen, um kein Argon zu verlieren. Das Gas wird schliefslich über mit Argon gesättigtem Wasser, oder über Quecksilber aufgefangen. (Rayleigh und Ramsay, *Chem. News* 71, 51. *Zeitschr. phys. Chem.* 16, 344.)

2. Darstellung mittels des elektrischen Funkens. Für diese sich an den Versuch von CAVENDISH anschliefsende Methode erwies sich die Anwendung hochgespannter Wechselströme zweckmäfsig, indem hierdurch eine Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoff-Stickstoff-Gemisches von 3 l in der Stunde erzielt wird. In einer Eudiometerröhre wird über verdünntem Alkali atmosphärischer Stickstoff mit Sauerstoff vermischt und der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, bis eine Volumverminderung nicht mehr stattfindet. Der überschüssige Sauerstoff wird dann durch Pyrogallussäure entfernt. Die Isolierung des nicht mehr veränderlichen Bestandteiles der Luft nimmt hierbei mehrere Tage in Anspruch. Man entfernt den Stickstoff zweckmäfsig fraktionsweise, indem man diese Operation öfters wiederholt. (RAYLEIGH und RAMSAY, *Chem. News* **71**, 51. *Z. phys. Chem.* **16**, 344.)

3. Von den anderen Elementen, welche sich wie Magnesium in der Hitze direkt mit Stickstoff verbinden (Bor, Silicium, Titan, Lithium, Strontium, Baryum, Aluminium, Quecksilber)[1] ist neuerdings Lithium von GUNTZ (*Compt. rend.* [1895] **120**, 777) mit Erfolg zur Isolierung des Argons verwandt worden. Es vereinigt sich mit diesem schon unterhalb der Rotglühhitze, so dafs man höhere Temperaturen, bei denen die Glasröhren gefährdet sind, nicht anzuwenden braucht. Bringt man ein mit Lithium gefülltes eisernes Schiffchen in eine mit atmosphärischem Stickstoff gefüllte Glasröhre und erhitzt mäfsig, so wird Lithiumstickstoff unter Feuererscheinung gebildet, Argon bleibt zurück. Für die Darstellung des hierzu notwendigen Lithiums empfiehlt GUNTZ die von ihm (*Compt. rend.* [1893] **117**, 732) angegebene elektrolytische Methode. Ein Gemisch gleicher Teile Chlorkalium und Chlorlithium schmilzt schon bei 450°, ein Gemisch von äquimolekularen Mengen bei 380°, während der Schmelzpunkt von Chlorkalium bei 750°, der von Chlorlithium bei 600° liegt. Zur Elektrolyse werden 200—300 g des Gemisches gleicher Gewichtsmengen in einem Porzellangefäfs zum Schmelzen gebracht und unter Anwendung von Kohle-Eisenelektroden bei 20 V. und 10 Amp. zersetzt. Das so gewonnene Lithium ist frei von Eisen und Silicium und enthält nur geringe Mengen von Kalium.

4. Erwähnung verdient auch noch der Versuch von RAYLEIGH und RAMSAY (l. c.) durch Diffusion aus der Luft das Argon anzureichern. 12 lange Tabakthonpfeifenrohre wurden in 3 Gruppen von je 4 Pfeifen parallel geschaltet und befanden sich in einem Glasgefäfs, welches durch eine Wasserpumpe teilweise evakuiert werden konnte. Das eine Ende der Pfeifenanordnung stand der Luft offen, das andere war mit einem Flaschenaspirator verbunden, der anfänglich mit Wasser gefüllt und so eingerichtet war, dafs er ungefähr 2% der Luft die am anderen Ende der Pfeifen eintrat, aufsog. Der geringe Bruchteil der so gewonnenen Luft war dann verhältnismäfsig reich an den schweren Bestandteilen der Luft. —

---

[1] Bor. WÖHLER A. **514**, 70. H. ST. CLAIRE DEVILLE und WÖHLER A. **105**, 69, 259. Silicium. A. GEUTHER, *Jen. Ztschft.* **2**, 203. SCHÜTZENBERGER und COLSON, *Compt. rend.* **92**, 1508. Titan. WÖHLER und DEVILLE A. **105**, 108. Lithium. OUVRARD, *Compt. rend.* **114**, 120. *Chem. Centr.* 1892 [1] 374. Aluminium. GEUTHER und BRIEGLEB A. **186**, 155.

Eigenschaften des Argons.

Beschreibung und chemisches Verhalten. Farbloses Gas, das sich durch seine chemische Trägheit auszeichnet. Es gelang RAYLEIGH und RAMSAY (l. c.) nicht eine Verbindung des Argons zu erhalten. Es reagiert in Gegenwart von Alkali unter dem Einflusse des Funkenstromes nicht mit Sauerstoff, Wasserstoff, trocknem oder feuchtem Chlor. Ebensowenig mit Phosphor oder Schwefel in der Rotglut. Tellur, Natrium und Kalium können im Argonstrome unverändert destilliert werden. Geschmolzenes rotglühendes Natron absorbiert es nicht, auch nicht Natronkalk bei heller Rotglut. Ebenso blieben ohne Wirkung: rotglühendes Kaliumnitrat, Natriumsuperoxyd und die Persulfide von Natrium und Calcium. Platinschwarz und Platinschwamm absorbieren es nicht und feuchte oxydierende und chlorierende Stoffe, wie Königswasser, Bromwasser, Lösung von Brom in Alkali, Salzsäure mit Kaliumpermanganat sind vollständig ohne Wirkung. Mischungen von Natrium mit Kieselsäure- oder Borsäureanhydrid sind ebenfalls ohne jede Wirkung.

Versuche mit Fluor im elektrischen Kohlenbogen stehen noch aus. —

Einen ersten Erfolg in der Darstellung einer Argonverbindung scheint BERTHELOT (*Compt. rend.* **120**, 581) gehabt zu haben, indem er Argon mit Benzoldämpfen gemischt der Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung aussetzte. Bei Anwendung eines Stromes mit schwacher Spannung wurden von 100 Vol. Argon, welche mit einigen Tropfen Benzol beladen waren, nach 10stündiger Einwirkung 11 °/₀ Argon absorbiert. Bei Verstärkung der Spannung wurden von dem übrigbleibenden Gase von 25 °/₀ absorbiert, bei der dritten Einwirkung von sehr hoher Spannung blieb schliefslich ein Rückstand von 34 °/₀, welcher aber nicht mehr reines Argon war, sondern ein Gemisch von 13.5 Vol. Wasserstoff, 1.5 Vol. Benzol und 17.0 Vol. Argon, so dafs vom angewandten Argon $^5/_6$ in Reaktion mit dem Benzoldampf getreten ist. Das erhaltene Produkt war eine harzige, braune, riechende Masse, welche sich beim Erhitzen unter Bildung alkalisch reagierender Dämpfe zersetzt und an die in gleicher Weise mit Stickstoff und Benzol erhaltene Masse erinnert.

BERTHELOT hält es für möglich, dafs das Argon unter den gleichen Verhältnissen mit anderen chemischen Verbindungen in Reaktion gebracht werden könne.

RAYLEIGH und RAMSAY machen (l. c.) darauf aufmerksam, dafs die Erfolglosigkeit ihrer Versuche Argonverbindungen darzustellen, vielleicht mit der Einatomigkeit des Argons zusammenhängt, mit Rücksicht worauf es mit Quecksilberdampf von etwa 800° zu vergleichen ist, der bekanntlich auch wenig chemische Reaktionsfähigkeit zeigt.

Löslichkeit. Argon ist etwa $2^1/_2$mal so löslich in Wasser als Stickstoff und besitzt annähernd die Löslichkeit von Sauerstoff. Es lösen sich in 100 Teilen Wasser bei 12° 3.94 Volumteile elektrisch dargestelltes, und bei 13.9° 4.05 Volumteile durch Magnesium dargestelltes Argon. Der im Regenwasser enthaltene atmosphärische Stickstoff erscheint mehr als zweimal so reich an Argon als der atmosphärische.

Dichte. Eine direkte Bestimmung der Dichte des Argons durch Wägung konnte von RAYLEIGH und RAMSAY wegen Mangels an Material bisher nicht ausgeführt werden. Aus der Differenz der Dichten des atmosphärischen und che-

mischen Stickstoffs kann unter der Annahme, daſs diese nur von der Anwesenheit von Argon herrührt und daſs während der Behandlung mit Sauerstoff nichts anderes als Stickstoff oxydiert wird, die Dichte aus dem Mischungsgesetz berechnet werden. Bezeichnet

D die Dichte des chemischen Stickstoffs,
D' die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs,
δ die Dichte des Argons,
α das Volumverhältnis des Argons im atmosphärischen Stickstoff,

so ergiebt die Mischungsregel

$$\alpha\delta + (1 - \alpha) D = D'$$
$$\delta = \frac{D + (D' - D)}{\alpha};$$

nach den Zahlen ist $\alpha = \frac{65}{0.79 \,.\, 7925}$, woraus, wenn (nach willkürlicher Schätzung) $D = 42990$, $D' = 2.3102$, man erhält $\delta = 3.378$, so daſs, wenn $N_2 = 14$ oder $O_2 = 16$, die **Dichte des Argons 20.6** ist.

Eine genauere Bestimmung wurde ausgeführt durch Messung der Dichte eines Gemisches von 400 ccm Argon mit reinem Sauerstoff. Es ergab sich die Dichte 19.45, die mit Rücksicht auf den in dem Gase sichtbaren Stickstoff erhoben werden muſs, so daſs hier noch die **Dichte des Argons = 19.7** ist.

Die Dichte des mit Magnesium gewonnenen Argons betrug **19.09** und wurde, nachdem das Gas dem elektrischen Funken ausgesetzt worden war, auf **20.0** berechnet. Die zuverlässigsten Resultate einer Anzahl Bestimmungen ergaben **19.90**, eine gröſste erhaltene Dichte von **20.38** halten RAYLEIGH und RAMSAY für unsicher.

Spektrum. Das Spektrum des Argons ist von W. CROOKES (*Zeitschr. phys. Chem.* **16**, 369) sehr eingehend untersucht worden. Zur Untersuchung diente eine PLÜCKERsche Vakuumröhre. Das Spektrum wurde auf eine Karte von 35 Fuſs aufgetragen, in welcher die Linienstellung bis auf 1 mm genau ist. Es sind ähnlich wie bei Stickstoff zwei der Stärke des angewandten Induktionsstromes entsprechende deutliche Spektren vorhanden; während aber von den beiden Stickstoffspektren das eine unterbrochene Banden, das andere scharfe Linien zeigt, bestehen beide Argonspektren aus scharfen Linien, es ist jedoch schwer, das Argon so stickstofffrei zu erhalten, daſs keine Stickstoffbanden vorhanden sind. Der Druck bei dem Argon, das gröſste Leuchten und das glänzendste Spektrum zeigt, ist 3 mm, hierbei ist die Farbe der Entladung orangerot und das Spektrum reich an roten Strahlen, von denen zwei: 696.56 und 705.64 besonders hervortreten. Bei weiterer Druckverminderung geht die leuchtende Entladungsfarbe von Roth zu kräftigem Stahlblau über und das Spektrum zeigt beinahe vollständig verschiedene Linien, so daſs CROOKES ein blaues und ein rotes Argonspektrum unterscheidet. Im blauen Argonspektrum zählte CROOKES 119, in dem roten 80 Linien, zusammen 199, von denen 26 beiden Spektren gemein zu sein scheinen. Die ausführliche Tabelle der Messungen muſs im Original nachgesehen werden. Unter atmosphärischem Druck ist das Argonspektrum von SCHUSTER (bei RAYLEIGH und RAMSAY l. c.) untersucht worden. Die am meisten charakteristischen Linien liegen in der Nähe von F und ihre annähernden Wellenlängen sind:

487.91 stark,
(486.07) F,
484.71 nicht ganz so stark,
476.50 }
473.58 } sehr starkes charakteristisches Triplet.
472.56 }

Siedepunkt und Gefrierpunkt. Das Argon gehört nach Olszewski (*Zeitschr. phys. Chem.* 16, 382) zu den sogenannten „permanenten" Gasen und nimmt bezüglich der Schwierigkeit der Verflüssigung die vierte Stelle ein, nämlich zwischen Kohlenoxyd und Sauerstoff. Dem Sauerstoff am nächsten stehend unterscheidet es sich von demselben durch seine Überführbarkeit in den festen Zustand. Für den Siedepunkt des Argons unter Atmosphärendruck ergaben vier Versuche: −186.7; −186.8; −187; −187.3; Mittel −186.9 (bei 740.5 mm). Die Dichte des Argons bei seinem Siedepunkt ist annähernd 1.5, die zwar noch nicht genaue Zahl zeigt jedoch, daſs die Dichte des Argons bei seinem Siedepunkte viel gröſser ist als die des Sauerstoffs, die Olszewski unter den gleichen Bedingungen zu 1.124 fand. Vier Beobachtungen zur Ermittelung des Schmelzpunktes ergaben die Zahlen −189.0; −190.6; −189.6; −189.4; Mittel −189.6. Das flüssige Argon ist farblos, das feste ist eine eisähnliche krystallinische Masse, welche bei weiterer Temperaturerniedrigung weiſs und opak wird.

Kritische Daten. Nach sieben Beobachtungen beträgt die kritische Temperatur im Mittel −121°. Der kritische Druck betrug hierbei 50.6 Atm. (Olszewski l. c.).

Dampfspannung. Bei niederen Temperaturen zeigen sich folgende Dampfdrücke:

Temp.	Druck-Atm.	Temp.	Druck-Atm.
−128.6	38.0	−134.4	29.8
−129.6	35.8	−135.1	29.0
−129.4	35.8	−136.2	27.3
−129.3	35.8	−138.3	25.3
−129.6	35.8	−139.1	23.7

(Olszewski l. c.)

Spezifische Wärme. Rayleigh und Ramsay bestimmten das Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und konstantem Volum $\left(\frac{Cp}{Cv}\right)$ aus der Schallgeschwindigkeit, unter Zugrundelegung der Formel

$$n\lambda = v = \sqrt{\left\{\frac{e}{\delta}(1+at)\frac{Cp}{Cv}\right\}},$$

worin n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge des Schalles, v seine Geschwindigkeit, e die isotherme Elastizität, δ die Dichte, $(1+at)$ die Temperaturkorrektion bedeutet. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen eines Gases kann aus den bekannten eines anderen Gases, z. B. Luft, dann mit Hilfe des Verhältnisses abgeleitet werden:

$$\frac{\lambda^2\delta}{\lambda'^2\delta'} = \frac{1.41}{x},$$

worin sich λ und δ auf Luft beziehen und $1.41 = \frac{Cp}{Cv}$ für Luft nach den Beobachtungen von RÖNTGEN, WÜLLNER, KAYSER, JAMIN und RICHARD ist.

Von zwei verschiedenen Beobachtungsreihen ergab die erste für $\frac{Cp}{Cv}$ von Argon $= 1.65$, die zweite 1.61. Das einzige andere Gas, welches sich ähnlich verhält, ist Quecksilber bei hoher Temperatur.

Über die Natur des Argons.

Einen ersten Anhaltspunkt zur Beantwortung der Frage, ob das Argon ein neues Element ist, eine Mischung von Elementen oder eine chemische Verbindung unbekannten Charakters, bietet der Wert 1.6 für das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, indem hieraus aus der kinetischen Gastheorie folgt, daſs die ganze kinetische Energie des Gases der translatorischen Bewegung seiner Moleküle zuzuschreiben ist. In der gleichen Weise, wie für Quecksilber ist daher auch für das Argon der Schluſs für den einatomigen Charakter des Dampfes gerechtfertigt, da die Annahme, daſs in der Molekel die Atome keine relative, nicht einmal Rotationsbewegung haben sollten, an sich äuſserst unwahrscheinlich wäre. Da nun ein einatomiges Gas nur ein Element oder eine Mischung von Elementen sein kann, so weist der Wert von $\frac{Cp}{Cv}$ dahin, daſs Argon keine Verbindung ist (RAYLEIGH und RAMSAY l. c.).

Das Spektrum des Argons stimmt mit keinem bisher beobachteten Gas- oder Dampfspektrum überein, auch die anscheinenden Übereinstimmungen einiger Linien waren gering an der Zahl und werden wahrscheinlich bei Anwendung höherer Zerstreuungen verschwinden, so daſs das Argon hiernach mit keinem bekannten Element oder einer Verbindung identifiziert werden konnte. Die Existenz zweier von einander verschiedener Spektren würde für das Vorhandensein zweier verschiedener Elemente im Argon sprechen, die als eine Mischung vorhanden sind (CROOKES l. c.; RAYLEIGH und RAMSAY l. c.; vergl. auch E. C. BALY, *Proc. Phys. Soc.* 1893, 147).

Das Argon besitzt jedoch einen konstanten Schmelz- und Siedepunkt, eine bestimmte kritische Temperatur, einen bestimmten kritischen Druck, auch bleibt bei der Verflüssigung der Druck konstant, bis alles Gas kondensiert ist. Die letzteren Erscheinungen sind bekannte Kriterien für die Reinheit eines Stoffes. Die für die groſse Dichte des Argons unerwartet niedrige kritische Temperatur und der niedrige Siedepunkt scheinen mit seiner einfachen molekularen Konstitution im Zusammenhang zu stehen (OLSZEWSKI l. c.; vergl. auch RAYLEIGH und RAMSAY l. c.).

Die Möglichkeit, daſs Argon eine allotropische (polymere) Modifikation des Stickstoffs sei, ist von BERTHELOT (l. c.) im Anschluſs an seine ersten Versuche es in Verbindungen überzuführen, in Erwägung gezogen worden.

Für diese Annahme vergleiche auch DEWAR, BRAUNER (*Chem. Centrbl.* [1895] 1, 676); PHIPSON (*Chem. Centrbl.* [1895] 1, 676; *Chem. News* 71, 79. 91).

Aus Cleveït, einer Varietät des Uranpecherzes, wird nach HILLEBRAND (*Chem. Centrbl.* [1890] 2, 968 u. [1892] 2, 751) beim Kochen mit Schwefelsäure ein Gas in Freiheit gesetzt, das dieser für Stickstoff ansah. RAMSAY untersuchte (*Chem. News* 71, 151) dieses Gas und fand, daſs sein Spektrum gröſstenteils mit

demjenigen des Argons zusammenfällt. Aufserdem enthielt es charakteristische Linien in der Nähe der D-Linie des Natriums, die identisch ist mit einer Linie, welche bisher nur im Sonnenspektrum beobachtet wurde und einem besonderen Elemente (Helium) zugeschrieben wird. Das Argonspektrum enthält aber aufser den mit dem Spektrum des Gases aus Cleveït stimmenden Linien drei Linien in Violett, welche dort nicht vorkommen. Hieraus schliefst Ramsay, dafs das aus der Atmosphäre gewonnene Argon aus zwei Elementen besteht, wovon dem einen die übereinstimmenden Linien der erwähnten Spektren zukommen. Das Spektrum des Gases aus Cleveït ist von Crookes (*Chem. News* 71, 151) genauer ermittelt worden.

Atomgewicht und Stellung des Argons im periodischen System.

Die Annahme, dafs Argon ein einatomiges Element ist, führt auf das Atomgewicht 40. Hiermit würde es in dem periodischen System eine Stelle zwischen Calcium und Skandium einnehmen, was weder mit dem Bau des periodischen Systems, noch mit den Eigenschaften des Argons in Übereinstimmung stände. Ist Argon jedoch eine Mischung aus zwei Elementen, so könnten diese ihren Platz in der Gruppe VIII finden, das eine nach Chlor, das andere nach Brom. Nimmt man 37 (das annähernde Mittel der Atomgewichte des Chlor und Kaliums) als Atomgewicht des leichteren Elementes an, während 40 das gefundene Atomgewicht ist, und nimmt man ferner an, dafs das zweite Element ein Atomgewicht zwischen dem des Broms = 80 und dem des Rubidiums = 85.5, nämlich 82, hat, so würde die Mischung „Argon" aus 93.3 °/₀ des leichteren und 6.7 °/₀ des schwereren Elementes bestehen. Doch ist es unwahrscheinlich, dafs ein so hoher Prozentsatz an schwererem Element in der Mischung der Entdeckung bei der Verflüssigung hätte entgehen können. (Rayleigh und Ramsay l. c.; vgl. auch Deeley, *Chem. News* 71, 75).

Lecoq de Boisbaudran bemerkt (*Compt. rend.* **120**, 361) hingegen, dafs das Argon vielleicht doch in eine Gruppe zu bringen sei, für welche bis jetzt noch kein Element entdeckt wäre, für die er aber nach seinen Untersuchungen über die Beziehungen der Atomgewichte Anhaltspunkte zu haben glaubt.

Die spektroskopischen Beziehungen des Argons zum Helium und zum Nordlicht.

Es ist oben schon erwähnt worden, dafs Ramsay (*Chem. News* 71, 151) in dem Gase, welches beim Lösen des Cleveïts in Schwefelsäure entweicht, aufser dem Argonspektrum ein zweites Spektrum nachgewiesen hat, dessen Linien mit denen des Heliums übereinstimmen, so dafs Argon ein Bestandteil dieses Gases ist, andererseits enthält aber das atmosphärische Argon drei Linien im Violett, welche im Argon aus Cleveït fehlen, während die charakteristische Heliumlinie im Spektrum des atmosphärischen Argons nicht vorhanden ist.

Es besteht hiernach das atmosphärische Argon aus zwei Elementen, wovon das eine in Gemeinschaft mit Helium im Cleveït vorkommt, während aufserdem letzteres nunmehr als drittes neues Element erscheint.

Während das Argon trotz der verhältnismäfsig grofsen Menge, in welcher es in der Atmosphäre vorhanden ist, infolge seiner anscheinend absoluten chemischen Trägheit der Beobachtung bisher entging, kann nach Berthelot (*Compt.

rend. 120, 662) die für sich so rätselhafte Erscheinung des Nordlichts auf den Gehalt der Atmosphäre an Argon zurückgeführt werden, indem man nämlich bei Gegenwart von Benzoldämpfen schon unter Atmosphärendruck mittels der stillen elektrischen Entladung Linien bekommt, welche einerseits teilweise mit dem Argonspektrum, andererseits mit den Hauptlinien des Nordlichtspektrums (Rayet, *Journ. de phys.* 1, 366) übereinstimmen. Eine Vergleichung dieser Linien seines unter Atmosphärendruck bei Gegenwart von Benzol erhaltenen Fluorescenzspektrums durch genaue Messung mit den Spektren des Argons, des Nordlichts und des Heliums giebt Berthelot *Diese Zeitschr.* 9, 4.

Göttingen, den 27. April 1894.

Richard Lorenz und C. Hohmann.



Zur quantitativen Bestimmung des Bleis.

Von

A. Kreichgauer.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)

Mit 2 Figuren im Text.

Die quantitative Bestimmung des Bleis an sich bietet keine Schwierigkeiten; ungenau oder unbequem wird die Bestimmung aber, wenn man vor die Notwendigkeit gestellt wird, Blei quantitativ von anderen Elementen zu trennen. In der Praxis wird das besonders fühlbar bei der Bestimmung des Bleis im Bleiglanz. Prof. Medicus hat deshalb den schon zahlreich existierenden Methoden zwei neue hinzugefügt,[1] welche speziell für die Technik annehmbar zu sein scheinen. Nach der einen dieser Methoden bietet sich die Möglichkeit, das Blei im Bleiglanz elektrolytisch zu bestimmen, nach der anderen fällt man das Blei als Superoxyd aus alkalischer Lösung mittels Brom.

Nachdem Prof. Medicus mich mit der Prüfung und Ausarbeitung seiner Vorschläge betraut hatte, begann ich zunächst mit dem elektrolytischen Teile meiner Aufgabe. Ich mufste aber bald die Erfahrung machen, dafs die elektrolytische Bestimmung des Bleis aus salpetersaurer Lösung einesteils nicht einwurfsfrei, andernteils noch nicht genügend ausgearbeitet ist. Selbst bei der peinlichsten Einhaltung der bisherigen Vorschriften zur Ausführung der elektrolytischen Bleibestimmung wurden die Resultate nicht konstant und die Fehler schwankten zwischen $+0.3$ und $+1.0\,^0/_0$. Die Litteratur[2]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 2490.

[2] Fischer, *Kastners Archiv* **16**, 219. — Graham-Otto, *Lehrbuch der Chemie* (1857). — Luckow, *Dingl. Polyt. Journ.* (1865); *Fresenius*, **11**, **12** und **19**, 15. — Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirektion, *Fresenius*, **11**, 9. — W. Hampe, *Fresenius* **14**, 347. — W. C. May, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] **6**, 255. — Schucht, *Fresenius* **22**, 487. — Wieland, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27b**, 1611. — Classen, *Zeitschr. angew. Chem.* (1888); *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 163. — v. Miller und Kiliani, *Anal. Chem.* (1891). — Rüdorff, *Zeitschr. angew. Chem.* (1892). — Edgar F. Smith, *Diese Zeitschr.* [3] **6**, 419. — Dr. Cohen, *Chem. Ztg.* (1893), No. 98. — Becquerel, *Ann. Chim. Phys.* **3**, 8, 405. — Riche (-Yver), *Ann. Chim. Phys.* **13**, 519. — Kritik der Litteratur siehe „*Zur quantitativen Bestimmung des Bleis*", Dissertation des Verfassers (Würzburg 1894).

giebt für die Entstehung (und Vermeidung) dieser Fehler Gründe an, welche mir nicht stichhaltig schienen. Da auch andere Angaben der Litteratur zum Teil unter sich im Widerspruch stehen, zum Teil mit meinen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen waren, so war ich gezwungen, mich von den meisten der bisherigen Ansichten frei zu machen und eine selbständige Lösung dieser Frage zu versuchen. — Wenn es zunächst nicht möglich war, aus dem Bleisuperoxydniederschlage direkt den Gehalt an Metall zu berechnen, so wollte ich, falls es nicht gelingen sollte den Fehler zu entdecken, ihn wenigstens durch gleiche Bedingungen konstant machen. Ich gab mir deswegen Mühe, unter gleichen Bedingungen zu wägen, d. h. ich wog möglichst rasch, trocknete bei gleichen Temperaturen gleiche Zeiten und arbeitete nicht mehr mit ungefähren Verhältnissen der Säure zum Wasser, sondern nahm bestimmte Mengen von beiden.

Zuerst wählte ich das Konzentrationsverhältnis 1 Teil Säure (HNO_3 spez. Gewicht 1.4) plus 5 Teile Wasser und wusch mit ungefähr 20 ccm absolutem Alkohol[1] nach. Die Resultate waren folgende:

	$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	entsprechend Pb in %[2]	Differenz
I.	0.177	0.1285	62.88	+0.34
	0.206	0.150	63.06	+0.52
	0.276	0.201	63.08	+0.54.[3]

Bei weiteren Versuchen wurden auf 1 Teil Salpetersäure 6 Teile Wasser genommen und mit absolutem Alkohol einmal nachgewaschen.

	$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	Pb in %	Differenz
II. a.	0.223	0.1615	62.72	+0.18
	0.265	0.1924	62.88	+0.34
	0.4285	0.310	62.66	+0.12

Die Differenz zwischen der letzten und vorletzten Analyse fiel mir deswegen auf, weil ich beim Bespülen des Niederschlages mit Alkohol zufällig etwas länger verweilte wie sonst. Sollte vielleicht

[1] Der Alkohol wurde über Kupfersulfat aufbewahrt und in die Schale filtriert.

[2] Bei der Angabe der Differenz wurde das aus den abgerundeten Atomgewichten berechnete prozentuale Verhältnis 62.54 (statt 62.51) gewählt.

[3] Diese Analysen, wie die folgenden, wurden meistens über Nacht ihrem Gang überlassen bei einem Strome von 0.2—0.4 ccm Knallgas pro min. (Oberfläche 140 qcm; N. D_{100} = 0.014—0.03 Am.).

die längere oder kürzere Berührungsdauer des Alkohols mit dem Bleisuperoxyd Schuld an diesem Ergebnisse sein? Um das zu erfahren, und um den Alkohol noch besser wirken zu lassen, brauchte man nur zweimal damit zu waschen und unter gleichen Bedingungen wie oben wurden erhalten:

	$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	Pb in $^0/_0$	Differenz
II. b.	0.208	0.150	62.46	−0.08
	0.7442	0.5372	62.52	−0.02

Schliefslich ergaben 1 Teil Säure und 7 Teile Wasser folgende Resultate:

III. a. ohne Waschen mit Alkohol				
	0.244	0.177	62.83	+0.29
	0.4565	0.3312	62.84	+0.30
b. mit einmaligem Waschen				
	0.1495	0.108	62.57	+0.03
	0.666	0.481	62.55	+0.01
	1.022	0.7371	62.47	−0.07
c. mit Alkohol zweimal nachgewaschen				
	1.5695	1.132	62.47	−0.07
	1.6165	1.165	62.42	−0.12.

Ein Vergleich der Differenzen von II b, III b und c könnte zu dem Schlusse führen, dafs diese drei verschiedenen Arten, das Blei zur Wägung vorzubereiten, völlig gleichberechtigt wären. Das ist aber nicht ganz der Fall. Die Resultate unter III b und II b wurden nur dadurch erhalten, dafs man die Wägung möglichst beschleunigte und das Gewicht der Niederschläge bei der ersten gleichen Schwingungsweite der Waage notierte. Unter Berücksichtigung der Zunahme des Superoxydes im Waagekasten (siehe später) verschwinden die oben angegebenen Differenzen und man erhält statt

	II b −0.08 −0.02 und	III b +0.03 +0.01 −0.07
Unterschiede von	+0.34 +0.1	+0.32 +0.08 −0.03,

d. h. bei Verwendung kleiner Substanzmengen zur Elektrolyse werden die Resultate unter den bei II b und III b gebrauchten Bedingungen ungenau. Da die unter III c angeführten Analysen auf der Waage nicht zunahmen, so scheint demnach bei der Elektrolyse des Bleis die Anwendung eines Säuregemisches von 1 Teil Salpetersäure plus 7 Teilen Wasser und zweimaliges Waschen des Niederschlages mit Alkohol das Richtigste zu sein.

Ferner weichen die Thatsachen, welche diese Analysen vor Augen führen, und die Resultate der angestellten Nebenversuche

in manchen wesentlichen Punkten von den bisherigen Erfahrungen ab. — SCHUCHT behauptet beispielsweise: „Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Superoxyd kann unter Umständen wasserfrei sein, was durch die sekundären Einflüsse am positiven Pol bewirkt wird, wodurch die freie Säure dem Superoxyd allmählich Wasser entzieht“ und kommt demgemäſs zu dem Schlusse: „Bei viel freier Säure ist der Wassergehalt des Bleisuperoxyds ein geringer, bei wenig ein verhältnismäſsig hoher,“[1] was mit obigen Ausführungen durchaus nicht stimmen will. Den Einfluſs der Säurekonzentration und die Wirkung des Alkohols auf den Niederschlag beachtete SCHUCHT, wie die übrigen Forscher, gar nicht oder nur ungenügend, und man suchte das Glück im Trocknen des Superoxydes bei hohen Temperaturen.[2] CLASSEN geht in seiner neuesten Veröffentlichung von 120—130°[3] auf 180—190° hinauf, „da die von anderer Seite zum Trocknen des Bleisuperoxyds empfohlene Temperatur von 110 bezw. 130°, wie vergleichende Versuche ergaben, zu niedrig ist“;[4] während umgekehrt v. MILLER und KILIANI von 250[5] auf „circa 200°“[6] zurückgingen. Woher diese schwankenden Angaben? — Sie liegen, abgesehen von den oben angeführten Gründen, hauptsächlich in der Wägung der Analysen bei verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft und weiter in der unbegründeten Annahme, daſs das Bleinitrat durch Elektrolyse in Bleihyperoxydhydrat $PbO(OH)_2$ verwandelt werde. Als LUCKOW[7] diese Behauptung zum ersten Male aufstellte, stand er wahrscheinlich unter dem Einflusse der Analysen von BECQUEREL und WERNICKE, welche diesen fraglichen Körper bei der Elektrolyse von alkalischen Bleilösungen erhalten haben wollen. Es liegt mir ferne, die Analysenresultate dieser beiden Gelehrten anzuzweifeln. Ihre Wasserbestimmungen leiden aber an einem Fehler: sie berücksichtigen nicht den Kaligehalt ihres sogenannten neuen Körpers. Nach der Art, wie diese beiden Forscher ihr Präparat herstellten und zur Wägung brachten, muſs es kalihaltig gewesen sein und nur

---

[1] *Fresenius* **22**, 487. Vergleiche ferner WERNICKE, *Pogg. Ann.* **141**, 109 (resp. 122).

[2] WERNICKE, *Pogg. Ann.* **139**, 144.

[3] CLASSEN-MESSINGER, des ersteren *Quantit. Elektrol.* (3. Aufl.), 88.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* I. **27**, 164.

[5] *Berg-Hüttenm. Ztg.* **42**, 401. v. MILLER u. KILIANI, *Anal. Chem.* (1. Aufl.)

[6] v. MILLER und KILIANI, *Anal. Chem.* (2. Aufl.)

[7] *Fresenius* **11**, 12.

der Zufall lieh ihnen die Berechtigung, aus ihren Gewichtsbestimmungen den Schlufs zu ziehen, dafs ihnen ein Hydrat des Superoxydes vorlag.

WERNICKE[1] fand Wasser: 6.93 % und 7.2 % im Mittel 7.07 %; berechnete Menge 7.00 %.

Nach späteren Erfahrungen von SCHUCHT bewegt sich der Wassergehalt des aus alkalischen Lösungen gefällten Bleisuperoxydes zwischen 3.4 und 5.5 %.[2] BECQUEREL benutzte zur Analyse das nicht gewaschene Präparat, WERNICKE und SCHUCHT ein nicht genügend ausgewaschenes; denn letzterer gesteht selbst: „Das aus alkalischen Lösungen gefällte Superoxyd hält das Alkali so fest, dafs es nicht ausgewaschen werden kann.“ Aus diesen Angaben kann man sich die Differenzen zwischen WERNICKE und SCHUCHT und diejenigen in den Analysen des letzteren leicht selbst erklären.[3] — Es wird mir auch niemand einen Vorwurf daraus machen, dafs ich keine Kontrollanalysen anstellte; sie waren, wie mir die Erfahrungen bei der Herstellung des Superoxydes mittels Brom aus alkalischer Lösung bewiesen, völlig unnötig. Man war gezwungen bei bescheiden grofsen Mengen, 10.0—15.0 Bleisuper-

[1] *Pogg. Ann.* 141, 109.

[2] *Fresenius*, 22, 487.

[3] Der Vollständigkeit und Übersichtlichkeit halber mögen die bisher in der Litteratur verzeichneten Angaben über den Wassergehalt des Bleisuperoxydes hier Platz finden.

Es erhielt	a. Niederschlag aus alkalischer Lösung gefällt; Farbe desselben	Wasser in % ($PbO_2.H_2O$ enthält 7.0 % H_2O)	Bemerkungen:
BECQUEREL (1843)	glanzlos, ockerartig	7.82	
BEETZ (1844)	„ „	(Mittel) 7.87	
„	glänzend, blafsgelb	„ 7.62	Bei gew. Temperatur, meist im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet.
WERNICKE (1870)	glänzend, blauschwarz	6.93	
„	nicht angegeben	7.2	PbO als Anode.
SCHUCHT (1883)	„ „	(Mittel) 4.52	Mit heifs. Wasser gewaschen.

oxyd, tagelang an der Pumpe auszuwaschen, bis das Präparat frei von Kalihydroxyd war.

Mit dem Zweifel an den BECQUEREL-WERNICKEschen Erfolgen mufste naturnotwendig die Bildung von Superoxydhydrat bei der Elektrolyse saurer Bleilösungen sehr fraglich erscheinen. — Die Gründe, welche von vornherein gegen die Bildung des Hydrates sprechen, sind folgende: 1. Die in der anorganischen Chemie beispiellos dastehende Überführung eines Hydroxydes in Oxyd durch Alkohol; 2. die rasche, bald beendete Zunahme des getrockneten Superoxydes auf der Waage und 3. die Unabhängigkeit der Wasseranziehung von der Gröfse des Niederschlages.

In einer vorläufigen Mitteilung[1] habe ich Zeit und Gröfse der Wasseranziehung angegeben. Die Zeit ist wahrscheinlich nur abhängig von dem relativen Feuchtigkeitsgehalt der Luft, obwohl die

Es erhielt	b. aus saurer oder neutraler Lösung gefällt; Farbe desselben	Wasser in % ($PbO_2.H_2O$ enthält 7.0 % H_2O)	Bemerkungen:
WERNICKE	glänzend, blauschwarz	0.8—5.0	Nicht gewaschen.
SCHUCHT	hellbraun bis sammetschwarz	(Mittel) 0.84	Bei gew. Temperatur wie oben getrocknet. Mit heifs. Wasser gewaschen.
KREICHGAUER	glanzlos, schwarz	0.3—1.0	1/4 Stunde über 120° erhitzt.

Der verschiedene Gehalt des Superoxydes an HNO_3 oder NaOH bedingte jedenfalls die Verschiedenheit der spez. Gewichte, welche von WERNICKE gefunden wurde.

Mit demselben Rechte, mit welchem BECQUEREL und WERNICKE ihren neuen Körper als Superoxydhydrat bezeichneten, nannte BEETZ den Seinigen ein Hydrat des Bleioxydes ($Pb(OH)_2$ enthält 7.47 % H_2O). Dieser Ausspruch von BEETZ hat auch WERNICKE zu der irrigen Behauptung verleitet: „Bei noch stärkeren Strömen (ich bin bis zu 6 Bunsen gegangen) erhält man reines Bleioxydhydrat unter schäumender Sauerstoffentwickelung" (*Pogg. Ann.* **141**, 115). WERNICKE hält also, ohne eine Analyse gemacht zu haben, eine Reduktion an der Anode für möglich. Die unter schäumender Sauerstoffentwicklung in saurer Lösung (siehe Anm. S. 110) erhaltenen Bleiniederschläge an der Anode waren reines Superoxyd.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* [3] 27, 315.

Gewichtszunahme bei den Analysen unter II b und III b schon nach 6—15 Minuten beendigt war, während das Maximum der Zunahme bei den Analysen unter III a und II a erst nach 45 Minuten erreicht wurde. Es mag ja sein, dafs die Konzentration der Säure bei der vorausgegangenen Elektrolyse und das Waschen mit Alkohol **die Zeit** der Wasseranziehung beeinflufst, behaupten will ich das aber nicht. **Die Gröfse** der Wasseranziehung ist unleugbar von dem Waschen mit Alkohol abhängig. Sie beträgt bei den unter II a angegebenen Analysen, wie nachträgliche Versuche zeigten, 1.0—1.7 mg;[1] die Zunahme bei den Analysen unter II b betrug 1.0 mg; die unter III b zuletzt erwähnte Analyse nahm nur um 0.5 mg zu (auch dieses Resultat wurde durch nachträgliche Versuche bestätigt); bei den Analysen unter III c ist die Zunahme auf der Wage fast Null.

Vergleicht man diese Zahlen mit den Mengen des abgeschiedenen Superoxydes, so wird die Unabhängigkeit der Wasseranziehung von der Gröfse des Niederschlages sofort klar. Wenn die Gewichtszunahme in der Rückbildung des Hydrates läge, was bisher allgemein geglaubt wurde, so müfste sie bei der Energie, mit welcher sie anfänglich erfolgt, allmählich vollständig werden. Das Gegenteil ist aber der Fall. Nach den oben angegebenen Zeiten bleibt das Gewicht des Superoxydes, selbst nach 12—20stündigem Stehen der Schale in freiem Zimmer konstant; manchmal nimmt es um einige Zehntelmilligramme ab.

Die Wasseranziehung mufste in etwas anderem als in der Hydratisierung des Superoxydes ihren Grund haben, und was lag näher als die Vermutung, dafs ein minimaler Gehalt an Salpetersäure[2] die Ursache davon wäre? Die Salpetersäure, welche durch Waschen mit Wasser aus dem Niederschlag nicht entfernt werden kann[3] bildet nach dieser Annahme mit dem Alkohole einen leicht flüchtigen Ester und die von anderer Seite angewandten, hohen Temperaturen sind unnötig,[4] der Glaube an das Superoxydhydrat

---

[1] Schucht hat mit heifsem Wasser statt mit Alkohol gewaschen und fand Differenzen von +1.3 bis +1.8 mg. *Fresenius* 22, 489.

[2] Schucht führt das Mehrgewicht auf $Pb(NO_3)_2$ zurück; das Salz ist jedoch nicht hygroskopisch.

[3] Ein analoger Fall wurde von Dr. Wirthle bei der Darstellung von Quecksilberoxyd aus Quecksilbernitrat und Kalilauge beobachtet.

[4] Diese Abhandlung S. 96.

haltlos. Es bedurfte nur noch des Nachweises der Salpetersäure in Niederschlägen, welche auf der Wage zunahmen.

Zu meiner anfänglichen Verwunderung konnte selbst beim Erwärmen des Niederschlages in dem darüberstehenden Wasser eine Salpetersäurereaktion mit Brucin gar nicht oder nur schwer erhalten werden. Die Reaktion wurde aber deutlich, nachdem mit Kaliumkarbonatlösung das Superoxyd auf dem Wasserbade erhitzt wurde. — Die in die neue Litteratur[1] übergegangene Ansicht von der bewiesenen Existenz des Superoxydhydrats und der Glaube an dessen Bildung bei der Elektrolyse saurer oder alkalischer Bleilösungen wird am deutlichsten von v. Miller und Kiliani[2] ausgesprochen. Aber die dort stehende Behauptung, dafs „man Bleisuperoxyd erhält durch Trocknen des Bleihyperoxydhydrates, welches aus einer salpetersauren Auflösung des Bleis durch den galvanischen Strom ausgefüllt wird“,[3] ist nicht mehr aufrecht zu halten. Der bei der Elektrolyse des Bleis entstehende Niederschlag ist, wie schon Riche meinte, reines Bleisuperoxyd.[4]

Um nachzuweisen, dafs das Trocknen des Niederschlages, wie es bisher geübt wurde, das Endresultat nicht wesentlich beeinflufst, wurden nicht oder nur ungenügend mit Alkohol behandelte Fällungen der Reihe nach Temperaturen unterworfen von 110° ($^1/_4$stündig), 150° ($^1/_2$stündig), endlich 190° (1stündig) und jedesmal konnte eine Gewichtszunahme bei nachherigem Stehenlassen konstatiert werden. In letzterem Falle erreichte sie allerdings nicht ganz die vorige Höhe. Die so lange und auf so hohe Temperaturen erhitzten Niederschläge unterscheiden sich von den anderen hauptsächlich nur dadurch, dafs sie mit verminderter Geschwindigkeit Wasser anziehen.

Der Streit um die Temperatur des Trocknens war also umsonst. Quantitative Resultate wurden bald bei den einen Trockenvorschriften, bald bei den anderen erhalten, je nachdem man bei höherem oder niederem Feuchtigkeitsgehalt der Luft arbeitete, mit mehr oder weniger Alkohol wusch oder die Wägung beschleunigte. — Die mit genügend Alkohol gewaschenen Niederschläge sind nach 5 Minuten langem Trocknen auf 120° nicht mehr hygroskopisch. — Man thut gut daran, beim Trocknen die Platin-

[1] Vergl. Roscoë und Schorlemmer, *Ausführliches Lehrbuch der Chemie*, II. Bd. (2. Aufl.)

[2] *Lehrbuch der anal. Chem.* (2. Aufl.)

[3] Ebendaselbst S. 181. Vergl. Wernicke, *Pogg. Ann.* **141**, 122.

[4] *Ann. Chim. Phys.* **13**, 519.

schale mit einer Glasplatte bedeckt zu halten, besonders dann, wenn in der Wärme erhaltene Fällungen zum Trocknen vorliegen.[1]

Weitere Meinungsverschiedenheiten giebt es auch bei der Frage, ob das Bleisuperoxyd mit oder ohne Stromunterbrechung ausgewaschen werden kann. LUCKOW und einige andere unterbrechen beim Waschen den Strom nicht, v. MILLER und KILIANI, ebenso CLASSEN in seiner Mitteilung vom Januar vorigen Jahres,[2] thun das Gegenteil. SCHUCHT heberte ab, „weil Bleisuperoxyd in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist", steht aber mit dieser Behauptung ganz allein da. Bleisuperoxyd ist in (reiner) Salpetersäure, wie sie zur Elektrolyse am geeignetsten ist (1 Teil HNO_3 + 7 Teilen Wasser), völlig unlöslich; nach ungefähr 20 Stunden war keine Spur Blei in der sauren Flüssigkeit gelöst. Anders verhält es sich, wenn man die elektrolysierte Flüssigkeit nach beendeter Abscheidung des Bleisuperoxydes mit diesem in Berührung läfst. Von ungefähr zehn Versuchen gaben zwei nach einer Minute mit Ammoniumsulfid Bleireaktionen, bei anderen traten sie erst später auf und bei dem Reste konnte nicht einmal nach einer Viertelstunde Blei nachgewiesen werden. Hier wiederholt sich, was sich schon bei den Trockenvorschriften zeigte, dafs ein jeder mit seiner Behauptung recht hatte.

Die Erklärung zu diesem verschiedenen Verhalten der elektrolysierten sauren Flüssigkeit gegenüber dem Bleisuperoxyd giebt die Elektrolyse der verdünnten Salpetersäure von BOURGOIN.[3] Derselbe untersuchte die an den Polen entweichenden Gase und fand am negativen Pole anfangs Wasserstoff, dann Wasserstoff mit Stickoxyd, hierauf reines Stickoxyd (NO) und in umgekehrter Reihenfolge schliefslich wieder Wasserstoff. (An der Anode trat nur Sauer-

---

[1] Das von v. MILLER und KILIANI empfohlene Trocknen „auf einer direkt mit Bunsenbrenner zu erhitzenden Asbestschale" ist durchaus nicht anzuempfehlen. In einer derartig behandelten Platinschale ist es ohne weiteres nicht möglich, das Superoxyd festhaftend zu bekommen. v. MILLER und KILIANI legen darauf auch kein besonderes Gewicht, da sie die abfallenden Teilchen auf einem Filter sammeln lassen. — Um die Platinschale wieder gebrauchsfähig zu machen, bedarf es energischer Mittel: Man giebt in dieselbe Salpetersäure und einige Tropfen Salzsäure, schwenkt kurze Zeit um und wäscht mit Wasser gut nach. Beim Trocknen ist einseitiges Erhitzen sorgfältig zu vermeiden und man stellt daher die Schale nicht direkt auf den Boden des Kastens, sondern einige Centimeter höher am besten auf eine Asbestplatte.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 163.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 325.

stoff auf.) Man sieht, so oft eine Phase von Stickoxydbildung erreicht wird, löst sich das Superoxyd in der überstehenden Flüssigkeit, wenn kein Strom vorhanden, auf, und das Waschen des Niederschlages mit dem Heber läfst sich bei genauen Analysen ohne Stromunterbrechung nicht vornehmen.

Vielleicht giebt diese BOURGOINsche Gasuntersuchung auch eine Erklärung für die Ansicht von v. MILLER und KILIANI, dafs „bei zu langer Dauer der Elektrolyse das Hyperoxyd sich wieder auflöse".[1] Ich habe zwar Analysen bis zu 48 Stunden ihrem Gange überlassen (0.2—0.4 Knallgas pro Min.) und dennoch kein Blei in der überstehenden Flüssigkeit finden können. Bei zu langer Dauer der Elektrolyse tritt nicht Auflösung, sondern Ablösung des Superoxydes ein; es blättert sich dieses an manchen Stellen von der übrigen Schicht los und fällt zu Boden, besonders bei Anwendung stärkerer Ströme (1.0 ccm Knallgas pro Min.).

Der Hauptstreit bei der Elektrolyse des Bleis dreht sich um die Grenzen der Haftbarkeit des Superoxydes, das Hauptstreben mufste dahin gehen, diese Grenzen möglichst zu erweitern.

Über die Grenzen der Haftbarkeit findet man in der Litteratur die widersprechendsten Angaben, und diese weichen um das Vierzigfache von einander ab (RICHE 0.015, WIELAND 0.6 Pb). SCHUCHT ist der einzige, welcher die Thatsache der begrenzten Haftbarkeit zu erklären sich bemüht, und v. MILLER und KILIANI geben Vorschriften, mit denen man einen möglichst grofsen, festhaftenden Niederschlag erhalten soll. SCHUCHT glaubt, „da mit zunehmender freier Säure (infolge Spaltung des Bleinitrates) auch der Strom verstärkt wird, so lagert sich auf der festsitzenden Schicht eine neue, lose klebende Bleisuperoxydschicht ab".[2] Die geringe Menge Salpetersäure, welche bei der Bildung von höchstens 0.1188 Bleisuperoxyd entsteht: 0.1188 $PbO_2 =$ 0.1645 $Pb(NO_3)_2 =$ **0.062** HNO_3, kommt im Vergleiche zu der Säuremenge (mindestens 10% Salpetersäure spez. Gew. 1.2—1.3), welche zur vollständigen Abscheidung des Bleis als Superoxyd nothwendig ist, gar nicht in Betracht. Um das irrige seiner Ansicht übrigens zu zeigen, brauchte man im Gange der Analyse den Strom nur wirklich zu verstärken oder im Verlaufe derselben die Säure anzureichen. Beides ist geschehen und ein Einflufs, wie SCHUCHT ihn vermutete, konnte nicht beobachtet werden.

---

[1] *Lehrbuch d. anal. Chem.* (2. Aufl.) S. 182.

[2] *Fresenius* 22, 489.

Wie vorauszusehen, nahm auch im Laufe der Elektrolyse der Widerstand zu. Ein Versuch im physikalischen Institute dahier, den ich der Güte und freundlichen Unterstützung seitens der Herren Prof. Dr. W. C. Röntgen und Privatdozent Dr. Wien verdanke, gab folgende Zahlen:

I. Widerstand im Elektrolyten:

0.069	0.061	0.059	0.06	0.061	Mittel: 0.062 Ohm.
0.065	0.060	0.061	0.062	0.065	

Der Hauptanteil des Widerstandes kam auf die Leitungsdrähte, in der Flüssigkeit selbst war fast keiner.

II. Widerstand beim Gange der Analyse:

Zeit nach:	Beginn	20 Min.	30 Min.	45 Min.	60 Min.	14 Std.	
Stromstärke	61	61.5	60.1	59.6	58.0	45.5	Mill. Amp.
Widerstand	0.165	0.26	0.25	0.24	0.28	0.378	Ω

Bei Einschaltung der Brücke stieg die Stromstärke um 10 bis 20 Mill. Amp.

Die Bedingungen, unter denen diese Versuche angestellt wurden, waren folgende: 1.230 $Pb(NO_3)_2$ wurden in 200 ccm eines Säuregemisches von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) plus 7 Teilen Wasser gelöst und mit einem Strome von (anfänglich) 0.061 Amp. ($N.D_{100} = 0.044$) elektrolysiert. Gegen Ende des Versuches betrug die Stromdichte $N.D_{100} = 0.033$ Amp. Der Strom wurde mit dem Ampèremeter gemessen, der Widerstand mit der Kohlrauschschen Brücke. Als Stromquelle dienten drei Bunsen unter Einschaltung eines Widerstandes von 10 Ω. Die flachgewölbte Elektrode (Durchmesser 4.6 cm) wurde so weit in die Lösung eingetaucht, dafs Seiten- und Bodenabstand von der Schale (Höhe derselben 4.5 cm, Durchmesser 10.1, Gewicht nahezu 50.0, belegte Oberfläche bei dieser Elektrolyse 140 qcm) ungefähr gleich waren. Temperatur ungefähr 15°.

Wie man sieht, bewegt sich der Widerstand in engen Grenzen und ist hauptsächlich den unter der Scheibe sich ansammelnden Gasblasen und der Abnahme der Säure zuzuschreiben. Mehrfache Titrationen der letzteren vor und nach der Elektrolyse (Dauer 12—16 Stunden bei 0.6—1.0 ccm Knallgas pro Min.) ergaben einen Verlust von ungefähr 2% an HNO_3. (0.5—0.6 Säure vom spez. Gew. 1.4.)

In neuerer Zeit schliefsen sich viele Elektrolytiker den Ansichten von v. Miller und Kiliani an. Hiernach ist die Haftbarkeit des Superoxydes abhängig von der Beschaffenheit der Anode und es wird eine Stromstärke von 0.05 Amp. pro 100 qcm Elek-

trodenoberfläche für sehr glatte Schalen verlangt, für rauh gewordene eine solche von 0.5 Amp. ($N.D_{100} = 0.5$). Mit wachsender Stromdichte lassen v. MILLER und KILIANI den Säurezusatz vergröfsern und er beträgt bei

$N.D_{100} = 0.05$	u. Erwärmen	2 Vol.-Proz. (spez. Gew. 1.26)
$= 0.05$	„ gewöhnl. Temp.	10 „
$= 0.5$	„ Erwärmen	7 „
$= 0.5$	„ gewöhnl. Temp.	20 „

Auch CLASSEN richtet sich in seiner Veröffentlichung vom Januar nach diesen Vorschriften und nimmt für seine künstlich rauh gemachte Schale (im Sandstrahlgebläse mattiert) bei einem Strome von

1.5—1.7 Amp. u. Erwärmen 20 Vol.-Proz. Salpetersäure
entsprechend 0.5 „ „ „ 7 „ Säure,

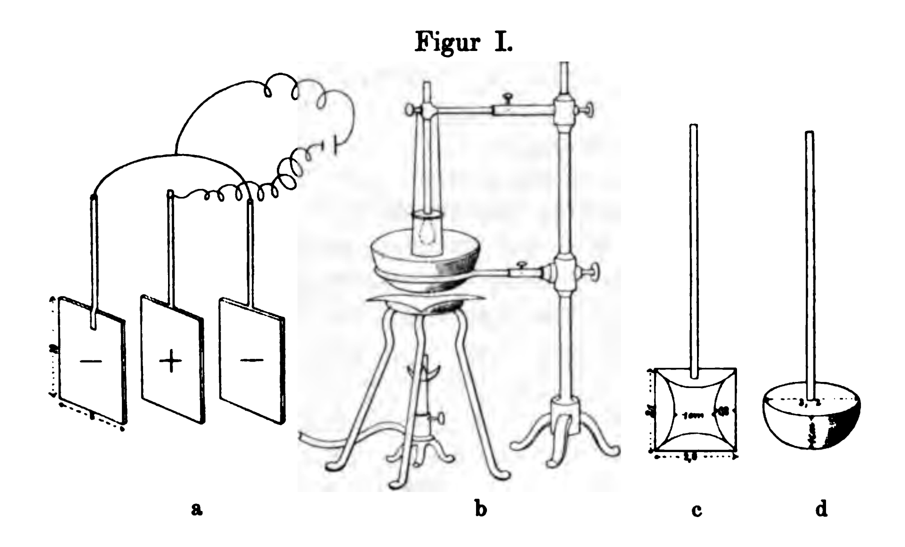
wie ihn die Erfahrungen des Münchener Laboratoriums fordern.

Bei Anwendung der dreifachen Stromstärke vergröfserte CLASSEN den Säurezusatz um das dreifache. War diese Vermehrung notwendig? Mit den mir zu Gebote gestandenen Hilfsmitteln — vier MEIDINGER liefern günstigen Falles 0.12 Amp. — war es nicht möglich, diese Frage definitiv zu entscheiden. Es kann sein, dafs bei solchen Strömen, wie CLASSEN sie benützte, der Säuregehalt gröfser werden mufs. Aber keineswegs mufs mit dem Anwachsen der Säure auch der Strom verstärkt werden, wenigstens nicht in dem Verhältnis, wie v. MILLER und KILIANI es angeben. Bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysierte ich Bleinitratlösungen mit ungefähr 0.1 Amp. ($N.D_{100}$ annähernd 0.07 Amp.) unter Zugabe von 20 und 10 Vol.-Proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) und jedesmal bekam ich einen festhaftenden Niederschlag. (Man vergleiche übrigens die bekannt gegebenen Analysen Seite 90 und 91, wo bei einem Säurezusatz von 12—17 % mit einer Stromdichte von $N.D_{100}$ 0.014 bis 0.03 Amp. gearbeitet wurde.) Die Schale wurde unter gleichen Bedingungen rauh und frisch abgeglättet (poliert) benutzt und es war kein grofser Unterschied zu bemerken.[1] Mit der Vermehrung der Säure bis zu einer gewissen Grenze wird der Niederschlag nur dichter. Um diese Beobachtung zu bestätigen, wurde versucht, das Blei aus säurefreier oder schwach saurer Lösung als Superoxyd zu fällen. Es gelingt das, wenn man die Kathode in einer mit Kupfernitrat durchtränkten und gefüllten Thonzelle (s. Fig. Ib) birgt und ferner dafür sorgt, dafs die Kupferlösung während der Elektrolyse

---

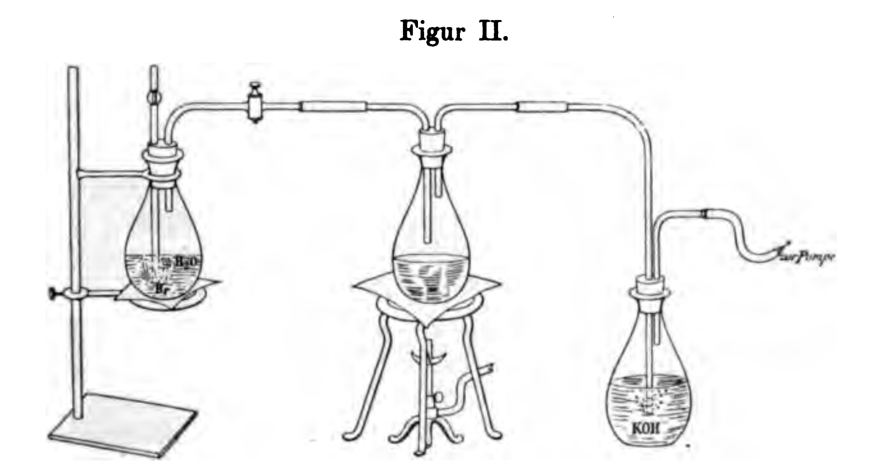
[1] Bei diesen Analysen betrug die Menge des abgeschiedenen Superoxyds ungefähr 1.0 auf 140 qcm.

Figur I.



a b c d

Figur II.



(durch Osmose und Ausscheiden von Kupfer) nicht verschwindet und immer über dem Niveau der Bleinitratlösung steht. Das Schwinden der Kupferlösung kann man durch Zutropfenlassen einer stark konzentrierten Kupfernitratlösung oder durch schwaches Ansäuern aufheben. Die meisten dieser Analysen wurden unter Erwärmung (50—60°) durchgeführt. Ihre ersten Phasen waren durch ein prachtvolles, immer wieder fesselndes Farbenspiel ausgezeichnet. Die Niederschläge waren äufserst locker und staubfein, eine quantitative Bestimmung schwierig und nur mit Zuhilfenahme eines Filters möglich.

Es weisen diese Versuche der Salpetersäure eine doppelte Rolle zu. Bei genügendem Zusatz — in der Kälte mindestens 10% (Luckow) — verhindert sie, ohne Vorsichtsmafsregel angewandt (bei glatter Kathode; siehe später), die Abscheidung metallischen Bleis und macht den Niederschlag dicht und zusammenhängend. Hinreichend ist jedoch, wie man aus den früher angeführten Analysen ersehen kann, ein Säurezusatz von 12—13 Vol.-Proz. (1 Teil HNO_3 spez. Gew. 1.4 und 7 Teile Wasser), um Bleisuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur festhaftend zu bekommen.

Die ohne Erklärung und ohne Beweis dastehenden, nur von wenigen (Rüdorff) angezweifelten Münchener Behauptungen erlitten durch diese Analysen einen gewaltigen Stofs. Aber wovon sollte die Haftbarkeit abhängen? Für denjenigen, welcher sich längere Zeit mit dem Gegenstande der Bleielektrolyse beschäftigte, gab es einen einzigen Ausweg. Wenn nicht die Gröfse der Flächendichte zum Ziele führte, so könnte vielleicht die Gleichheit derselben eine ernste Rolle spielen: Bei gleicher Flächendichte würden an allen Stellen der Schale gleiche Mengen in gleichen Zeiten abgeschieden; der Niederschlag bekäme gleiche Dicke, stützte sich infolgedessen selber und wäre nicht mehr so abhängig von seiner geringen Adhäsion zum Platin. — Scheinbar sprechen die Erfahrungen von Riche gegen diese Annahme, denn er hatte trotz gleicher Flächendichte hinsichtlich der Gröfse der Abscheidung die schlechtesten Resultate. Die letzteren sind aber darauf zurückzuführen, dafs Riche einesteils zu wenig Säure zusetzte, anderenteils die sich ähnlichen Elektroden zu nahe stellte (3—5 mm). Auf diese Weise konnten die entstehenden Gase sich mischen und das sich bildende Stickoxyd störend auf den Gang seiner Analyse einwirken.[1] Stellte man also die Kathode

[1] Möglich, dafs Riche und andere auch gehämmerte statt gedrehte Schalen benützten. Als Prof. Medicus in der wohlwollenden Absicht, diese Unter-

passend weit von der Schalenoberfläche und sorgte man für möglichst gleich weiten Abstand der negativen Elektrode vom Boden und den Seiten der Schale, so wurde zweierlei erreicht: möglichst gleiche Flächendichte und leichter Abzug der Gase.

Bei einer solchen Anordnung der Elektroden mufste selbstverständlich eine kleinere Scheibe als Kathode bessere Dienste leisten wie eine gröfsere, und in der Folge wurde stets eine kleine Scheibe (4.5 cm Durchmesser gegen 6.1 cm der früheren) gebraucht. So wurden die unter III c angeführten Analysen erhalten (S. 91). Besser funktionierte noch eine der Schale nachgebildete massive Kupferelektrode (aus reinem, elektrolytischem Kupfer; Durchmesser 3.2, Höhe 1 cm, s. Fig. I d), die vom Boden und der Seite der Schale ungefähr 3.5 cm abstand. Manchmal wurde auch mit gutem Erfolge eine Kupferkugel (Durchmesser 2 cm) benutzt. Derartig gestaltete Elektroden haben (besonders beim Erwärmen während der Elektrolyse) noch den Vorteil, dafs das Gas ununterbrochen abfliefst und nicht wie bei Scheibenelektroden in grofsen Blasen emporsteigt, durch deren Platzen leicht Verluste eintreten können.

Mit der bei elektrolytischen Arbeiten nötigen Vorsicht gelingt es, auf diese Art ungefähr 1.2 Bleisuperoxyd pro 100 qcm niederzuschlagen (auf 140 qcm 1.877 PbO_2). Allerdings ist der Niederschlag nicht metallähnlich wie bei der neuen Classenschen Schale; er läfst sich aber leicht und ohne Verlust mit dem Heber auswaschen.

Trotz dieses Erfolges blieb die auf die Gleichheit der Flächendichte und die Wirkung reduzierender Gase bezogene Annahme mehr oder weniger hypothetisch. Der Beweis für ihre Richtigkeit wurde auf folgende Art versucht und, um die Vorgänge bei der Elektrolyse besser sehen zu können, in einem Glasbecher gearbeitet.

Bei oberflächlicher Überlegung konnte man glauben, dafs man durch Gegenüberstellen zweier gleich grofser Scheiben auf den gegenüberliegenden Seiten überall gleiche Flächendichte erzeugen könne. Der erste Versuch zeigte daher folgende Anordnung der Elektroden (s. Fig. I a): Eine starke Platinscheibe (0.3 mm dick, 10 cm hoch und 5 cm breit: Gesamtoberfläche also 100 qcm) wurde zwischen zwei ebenso grofse Kupferscheiben gestellt, so dafs erstere von jeder der letzteren ungefähr 3 cm entfernt war. Das Platin diente als

---

suchungen zu fördern, eine neue Platinschale anschaffte, zeigte es sich, dafs in gehämmerten Schalen festhaftende Niederschläge nur mit geringen Mengen Blei zu erhalten waren.

Anode, als Kathode die beiden Kupferbleche, welche durch starken Draht von gleichem Metalle miteinander verbunden waren.

Der Erfolg war überraschend. Die Platinscheibe bot im Anfange der Elektrolyse das Bild eines Spiegels mit schwarzem Rahmen; nur allmählich vollzog sich die Belegung gegen die Mitte, während am Rande, hauptsächlich am Boden (wegen der gröfseren Konzentration der Flüssigkeit daselbst) sich das Bleisuperoxyd anhing wie Eisenfeile an den Magneten. Bei längerer Dauer der Elektrolyse fiel das Anhängsel ab und rifs an manchen Stellen sogar das Superoxyd, welches am Platin haftete, mit sich. Wo das Platin freilag, bauschte sich der Niederschlag bald auf und fiel mit der Zeit stückweise zu Boden.

Der in der Hauptsache negative Erfolg dieses Versuches erklärt einige mifsliche Erscheinungen bei der Elektrolyse, kann aber gleichwohl als indirekter Beweis für die Notwendigkeit gleicher Flächendichte dienen.

Um den Belag in der Mitte der Platinscheibe zu vergröfsern, mufsten die Kupferplatten verkleinert werden. Bei der darauf folgenden Elektrolyse zeigte es sich, dafs man die Wirkung des in die Flüssigkeit einragenden Kupferdrahtes vorerst beseitigen mufste. Durch Überstülpen einer Glasröhre wurde das erreicht, dem Übel aber, das den grofsen Platten anhing, nur teilweise gesteuert. Mit ebenen Flächen war nichts zu machen, die Gestalt einer brauchbaren Elektrode durch die gewonnenen Erfahrungen bestimmt.

Ein vierseitiger Pyramidenstumpf (s. Fig. Ic) mit gewölbten Seitenflächen wurde ungefähr der Mitte der Platinscheibe gegenübergestellt (Entfernung wie oben 3 cm) und man konnte so 1 g Bleisuperoxyd sicher **metallähnlich** niederschlagen (Gesamtoberfläche der Scheibe 100 qcm),[1] wenn man Sorge trug, dafs die an der Kathode entstandenen Gase aus dem Elektrolyten möglichst entfernt wurden. Leitete man absichtlich diese Gase nach der Platinscheibe hinüber, so wurde an der von ihnen getroffenen Stelle der Niederschlag bauchig und gelockert.

---

[1] Bei 2 g Superoxyd war der Niederschlag den früher in der Schale enthaltenen ähnlich, jedoch so fest, dafs man der Platinscheibe in Wasser eine rasch wirbelnde Bewegung erteilen konnte, ohne Verluste befürchten zu müssen. Der Säurezusatz bei diesen Analysen betrug unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen (wie beim Gebrauche von Kupferelektroden überhaupt) 10—11 Vol.-Proz. (1 + 8 oder 1 Tl. Säure spez. Gew. 1.4 + 9 Tle. Wasser) die Stromstärke 0.6—1.0 ccm Knallgas pro Min.

Mit diesen Ausführungen glaube ich den Beweis erbracht zu haben, dafs die Münchener Behauptungen auf Irrtum beruhen und die Bedingungen für einen festhaftenden, möglichst grofsen Niederschlag hauptsächlich in der Gleichheit der Flächendichte und in der Entfernung der schädlichen Gase zu suchen sind.

In der Praxis stöfst jedoch die Verwendung einer Scheibe als Anode auf Schwierigkeiten. Die spezifisch schwere Bleilösung steigt von selbst nicht in die Höhe (der Versuch mit einem Rührwerk wurde nicht gemacht) und es ist, sogar beim Erwärmen,[1] nach 10 Stunden noch nicht alles Blei ausgeschieden, wenn auch ganz geringe Mengen Bleinitrat zur Verwendung gelangten. Die oberen Flüssigkeitsschichten waren nach einiger Zeit bleifrei, die in Bodennähe befindlichen bleihaltig, und stellte man die Scheibe auf den Boden des Becherglases, so blieb der Niederschlag nicht haften.

Man mufste zur Schalenelektrode zurückkehren.

Wie stellt sich nun die neue im Sandstrahlgebläse mattierte Classensche Schale zu den bisherigen Ausführungen?

Die Erklärung ist darnach leicht. Die Schale enthält unendlich viele Spitzen und infolge der Spitzenwirkung ist die Gesamtoberfläche bei der Elektrolyse annähernd gleich geladen. Der Niederschlag wird sich bei passender Einstellung der Kathode unter den von mir bislang gebrauchten Bedingungen immer metallähnlich gestalten, was durch eine Reihe von Analysen bestätigt wurde.

Bei der Classenschen Schale wirkt noch ein anderes Moment zum Erfolge mit, und das ist die bei rauher Fläche gröfsere Adhäsion des Bleisuperoxydes zum Platin. Wie wenig adhärierend Bleisuperoxyd und Platin sind, zeigt sich am besten bei der Auflösung des Hyperoxydes,[2] wo dasselbe bei glatten Schalen in grofsen Schuppen abfällt.

Nach der praktischen Seite hin hat Classen also mit der Einführung seiner im Sandstrahlgebläse mattierten Schale die Frage der elektrolytischen Fällung des Bleis auf das glänzendste gelöst.

---

[1] Vergl. S. 107 und 108 I., II. und III.

[2] Die Lösung wurde gewöhnlich mittels Salpetersäure und Zucker auf dem Wasserbade vorgenommen. Oxalsäure, Zink und salpetrigsaures Kali an Stelle des Zuckers leisten dasselbe. Bei der Classenschen Schale läfst sich die sonst lange dauernde Reinigung beschleunigen, wenn man mit den Fingern leicht an die Wände klopft, von dem abfallenden Superoxyd einige Male abgiefst und die klare reduzierende Flüssigkeit in die Schale zurückbringt.

Nachdem die Vorgänge bei der Elektrolyse des Bleis so weit klargestellt waren, konnte auch an eine Beschleunigung der Analysen gedacht werden. — RICHE war der erste (1878), welcher durch Erwärmen der Bleinitratlösung (auf dem Wasserbade bei 60—90°) die Elektrolyse rascher durchzuführen suchte. Aus seinen Analysen läſst sich jedoch nicht ersehen, wie viel Superoxyd in einer bestimmten Zeit abgeschieden wird. Auch CLASSEN giebt nur an „Erwärmen der Flüssigkeit auf etwa 50° beschleunigt die Ausscheidung ganz wesentlich“,[1] und v. MILLER und KILIANI schreiben „Erwärmen und Rühren beschleunigen die Fällung in hohem Grade“, und weiter „bei niedriger Stromdichte, hohem Säuregehalt und Erwärmen scheidet sich der Niederschlag häufig fleckenweise ab.“[2]

Wahrscheinlich hat die letztere Beobachtung die meisten, welche sich mit dieser Angelegenheit zu schaffen machten, abgeschreckt, weitere Versuche in der Wärme anzustellen. Man verzichtete lieber auf die Beschleunigung der Elektrolyse, als daſs man mit diesem Faktor rechnete und ihn zu beseitigen suchte. In der Wärme vollzogene quantitative elektrolytische Bestimmungen des Bleis kennt die Litteratur — auſser denen von RICHE — deshalb nicht.[3]

Der Weg für die in Betracht kommenden Versuche war daher genau vorgeschrieben. Es muſsten vorerst die Gründe für das stellenweise Abscheiden des Niederschlages gesucht werden. Die Ursachen fanden sich bald. Es sind 1) nicht genügende Reinigung der Schale,[4] 2) einseitiges, ungleichmäſsiges Erwärmen derselben wäh-

---

[1] *Quant. Anal. durch Elektrolyse.* 3. Aufl.

[2] *Lehrbuch der anal. Chemie.* 2. Aufl.

[3] Im Laufe und nach Beendigung dieser Arbeiten haben PILOTY (Berlin) und CLASSEN einige Analysen veröffentlicht, welche unter Erwärmung mit der mattierten Schale ausgeführt wurden. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) **27**, 281 und 2060.)

[4] Hinsichtlich der Reinigung ist zu bemerken, daſs man dieselbe am besten kurz vor der Analyse ausführt (Erwärmen mit KOH und anschlieſsend mit geringer Menge HNO_3). Man vermeide nach dem Erwärmen mit Kalilauge jede Berührung der Schaleninnenfläche, mit was es auch sei. Eine gereinigte Schale, 24 Stunden im Exsiccator aufbewahrt, zeigt meistenteils die Erscheinung einer ungenügend gereinigten und ist zur Vorsorge vor der Analyse mit konz. Salpetersäure auszuspülen. Da Platin (ähnlich wie das Superoxyd) Salpetersäure festhält (verdichtet?), so muſs auch hier mit Alkohol nachgewaschen werden, um eine Zunahme der Schale auf der Waage zu verhindern. — Die Aufbewahrung der gereinigten Platinschale geschieht am praktischsten unter einer feucht gehaltenen Glasglocke.

rend der Elektrolyse. Letzteres ist auch der Grund, warum RICHE eine stellenweise Abscheidung des Superoxydes nicht beobachtete. Er hatte zwar niedrigen Säuregehalt und niedrige Stromdichte angewandt, aber daran lag sein Erfolg nicht; denn unter gleichen Bedingungen zeigt die Platinschale, auf einer Asbestplatte erwärmt, den alten Mifsstand. Der hohe Säuregehalt und die niedrige Stromdichte spielen demnach eine ganz unwesentliche Rolle.

Bei 0.1 Amp. ($N.D_{100} = 0.14$) und 9—13 Vol.-Proz. Salpetersäure[1] werden überall festhaftende Niederschläge erhalten, wenn man die Schale über einem Mikrobrenner auf 50—60° erhitzt und ein einfach gefaltetes Asbestpapier zwischen Flamme und Schale so schiebt, dafs letztere ungefähr fingerbreit von dem Asbestpapier absteht. Die quantitativen Versuche ergaben folgende Resultate:

Säurezusatz	$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	Pb in %	Differenz
10 Vol.-Proz.	0.827	0.596	62.42	—0.12
5 „	1.355	0.9755	62.35	—0.19
3 „	1.263	0.911	62.47	—0.07

Die Dauer dieser Analysen betrug (unter Mittag) 3½—5 Stunden. Bei Verwendung einer Kupferelektrode (letzte Analyse) darf im höchsten Falle der Säurezusatz 3 Volumprozente betragen und nicht über 60° erhitzt werden, weil sonst das Kupfer sich auflöst.

Die Versuche hinsichtlich der Zeit und Gröfse der Superoxydabscheidung wurden mit der früher (S. 103) erwähnten und gebrauchten Platinscheibe und der bekannten Kupferelektrode (s. Fig. Ic) begonnen. Zur Elektrolyse wurde verwandt eine 1%ige Bleinitratlösung mit einem Säurezusatz von 3 Volumprozenten (im Ganzen 500 ccm), ein Strom von 0.1 Amp. ($N.D_{100} = 0.1$ Amp.) und eine Temperatur von 50—60°.

I. Nach 2 Stunden waren abgeschieden:	nach 4 Stunden:
1.016 PbO_2	1.992 PbO_2

belegte Oberfläche: 100 qcm.

Es stimmen diese Zahlen trotz der grofsen Differenzen hinsichtlich des Stromes (1.5—1.7 Amp. statt 0.1 Amp.) und des Säurezusatzes (20 Vol.-Proz. anstatt 3) mit den von CLASSEN[2] gegebenen überein. Man ersieht aus ihnen — und das ist bemerkenswert —, dafs mit der Gröfse des Niederschlages oder der schwächeren Kon-

[1] Vergl. damit die Münchener Vorschriften S. 100.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 163.

zentration der Lösung die Geschwindigkeit der Abscheidung sich verringert (Differenz —0.04) und daſs zur Abscheidung von 1.0 Bleisuperoxyd bei quantitativen Bestimmungen mehr Zeit in Anspruch genommen wird. Welchen Einfluſs auſserdem die Höhe der Temperatur und die Gröſse der Oberfläche auf die Geschwindigkeit der Superoxydabscheidung ausüben, mögen folgende Analysen zeigen:

Gearbeitet wurde mit einem Strome von 0.1 Amp. einer Anfangstemperatur von 15—25° einer Säurekonzentration von 12.0—12.5 Vol.-Proz. (1 Tl. HNO_3 spez. Gew. 1.4 + 7 Tle. H_2O) und es wurden mit den in der Tabelle näher angeführten Bedingungen erhalten:

	$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	Pb in %	Differenz	Oberfläche	Temp.	Dauer
II. a)	1.414	1.0195	62.45	−0.09	100—110 qcm	15—25°	12 Std.
	1.4015	1.010	62.42	−0.12	„		
b)	1.414	1.023	62.66	+0.12	„	50—55°	4½ „
	1.360	0.9805	62.44	−0.1	„		
c)	1.415	1.023	62.62	+0.08	„	70—73°	2 „
	1.412	1.019	62.51	−0.03	„		

III. Die Analysen mit vergröſserter Oberfläche bei gewöhnlicher Temperatur wurden schon früher gemacht; auch dort dauerte die Elektrolyse annähernd 12 Stunden; beim Erwärmen wurden folgende Resultate gewonnen:

$Pb(NO_3)_2$	PbO_2	Pb in %	Differenz	Oberfläche	Temp.	Dauer
1.243	0.897	62.50	−0.04	140 qcm	50—55°	2 Std.
1.4764	1.065	62.48	−0.06	„	48—50°	2¾ „

Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Bleisuperoxydes hängt demnach ab

1. von der Konzentration der Bleilösung (I und II b),
2. von der Gröſse der Oberfläche (II b und III),
3. von der Höhe der Temperatur (II a, b, c), sie scheint aber bis zu einem gewissen Grade unabhängig zu sein,
4. von der Stromstärke, siehe S. 110 (I, II, III).

Die Versuche zeigen ferner, daſs die alleinige Angabe der Stromdichte (z. B. $N.D_{100}$ = x Amp.) nicht genügt und daſs die Anführung der belegten Oberfläche und die Angabe der Stromstärke immer wünschenswert ist.[1]

Die Versuche über die Minimalgrenze des Säurezusatzes bei verschiedenen Temperaturen wichen wegen der Schwierigkeit der

---

[1] v. Miller und Kiliani, *Analyt. Chemie* (2. Aufl.) S. 10: „Die erfolgreiche Durchführung einer jeden elektrolytischen Fällung erfordert eine bestimmte Stromdichte.“

Beobachtung ziemlich von einander ab. Um bei gewöhnlicher Temperatur alles Blei als Superoxyd abzuscheiden, ist ein Zusatz von mindestens 10% Salpetersäure notwendig (LUCKOW).

Bei 50, 80 und 90° sind an Säure (spez. Gew. 1.4) in Volumprozenten zuzusetzen 3.0, 1.8 und 0.4. Die Grenze scheint für verschiedene Metalle als Elektroden verschieden zu sein. Von praktischem Wert ist wahrscheinlich nur die eine Beobachtung, dafs bei der Elektrolyse von sauren Bleisalzlösungen eine im Sandstrahlgebläse mattierte Kathode nicht zu gebrauchen ist; beim Erwärmen auf 50—60° kann man den Säurezusatz auf beliebige Höhe steigern, ohne dafs die Abscheidung von metallischem Blei verhindert wird. Zur Analyse von Bleisalzen empfiehlt sich also, eine völlig glatte, negative Elektrode zu benützen.

Die Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse ist Aufgabe der Physik. CLASSEN[1] giebt einige der gegenwärtig herrschenden Ansichten wieder und schreibt: „Bei der Elektrolyse einer Lösung von Bleinitrat vollzieht sich ein sekundärer Prozefs in der Art, dafs der an der Anode ozonisierte Sauerstoff oder (H_2O_2) auf das Bleisalz unter Bildung von Bleisuperoxyd einwirkt. — Bei genügender Menge von freier Salpetersäure in der Lösung scheidet sich alles Blei als Superoxyd an der positiven Elektrode aus.

$$Pb(NO_3)_2 = 2NO_2 + O_2$$
$$\underline{\quad Pb \quad}$$
$$Pb + O_2 = PbO_2. \text{“}$$

Beide Angaben widersprechen den Thatsachen. In der Wärme, in welcher fast kein Ozon erzeugt wird,[2] geht die Bildung von Superoxyd am raschesten vor sich und ebenso ist die Bildung von NO_2 bei der Elektrolyse von Salpetersäure und deren Salzen niemals beobachtet worden. Vielleicht nähern sich die folgenden Gleichungen den Thatsachen mehr:

Vorgänge an der Kathode:

I. $Pb(NO_3)_2 = Pb + (\dot{N}O_3)_2$ (nach der Anode)
sekundär $Pb + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2H$.

Vorgänge an der Anode:

II. $Pb(NO_3)_2 + (\dot{N}O_3)_2 = 2N_2O_5 + PbO_2$
sekundär $2N_2O_5 + 2H_2O = 4HNO_3$.

---

[1] *Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse.* Allgemeiner Teil.
[2] SCHUCHT, *Fresenius* 22, 487.

Die Entstehung von Sauerstoff an der Anode findet ihre Erklärung in der Formel:[1]

III. $$2HNO_3 = 2H + N_2O_5 + O$$
$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3.$$

Die teilweise Bildung von Stickoxyd kann man ausdrücken durch

$$N_2O_5 + 6H = 3H_2O + 2NO.$$

Die Richtigkeit dieser Gleichungen läfst sich wahrscheinlich durch Messungen der an den Elektroden entweichenden Gase beweisen.

Die verschiedene Dauer der Elektrolyse bei verschiedenen Temperaturen wäre nach obigem darauf zurückzuführen, dafs in der Kälte der Vorgang III, die Spaltung der Salpetersäure, bevorzugt würde, während der galvanische Strom in der Wärme die Oxydation des Bleies mehr begünstigte. An der Hand dieser Gleichungen hat auch eine frühere Schlufsfolgerung, die Unabhängigkeit der Superoxydabscheidung von der Stromstärke, nichts Widersinniges mehr. Von einer gewissen Grenze an hört eben die intensivere Wirkung des Stromes dem Bleisalz gegenüber auf, und es ist praktisch gleichgültig, ob man mit 0.1 Amp. oder wie Classen mit 1.5—1.7 Amp. die Elektrolyse des Bleies durchführt.

Die Elektrolyse des Bleiglanzes.

Die Einführung der Elektrolyse des Bleis in die Technik erhoffte man schon im Jahre 1881. Es gaben die bis dahin erschienenen Arbeiten wenigstens Post Veranlassung, die Erwartung auszusprechen, „dafs es gelingen wird, die elektrolytische Methode, deren man sich bei der Bestimmung des Kupfers, Nickels und Kobalts mit so glücklichem Erfolge bedient hat, auch für die Bestimmung des Bleis, wenn auch in beschränktem Mafse, verwendbar zu machen“.[2]

Wie viel noch zu hoffen übrig blieb und wie wenig bis zum Jahre 1889 auf dem Gebiete der Elektrolyse des Bleis geleistet worden war, beweist die zweite Auflage der „Chemisch-technischen Analyse“,[3] worin der elektrolytischen Bestimmung des Bleis mit keinem Worte erwähnt wird. Sie konnte eben bis in die neueste

---

[1] Auffällig grofse Mengen von Sauerstoff werden entwickelt bei hoher Stromstärke (vergl. Wernicke und Anmerkung S. 94) oder bei hohem Säuregehalt ($1HNO_3 + 4H_2O$) und niedriger Stromstärke (0.2—0.4 Amp.) $N.D_{100}$ = 0.014—0.03 Amp.

[2] Post, *Chem.-techn. Analyse* (1. Aufl.).

[3] Ebenderselbe.

Zeit nicht aus den Laboratorien der Hochschule oder verwandter technischer Anstalten in die Praxis heraustreten. — Dafs die Bleielektrolyse jetzt brauchbar ist, habe ich in vorstehendem Kapitel gezeigt. — Nach den dortigen Ausführungen ist die Bestimmung des Bleis auf elektrolytischer Grundlage eine Methode, ausgezeichnet durch leichte Handhabung und sichere Resultate. Sie hat deshalb ihre Berechtigung ebenso gut wie die anderen Bleiproben und, wenn es gelänge, die Erze und technischen Produkte des Bleis, vor allem den Bleiglanz, in eine zur Elektrolyse geeignete Form zu bringen, so hätte die Technik begründete Hoffnung auf die Verwendung des galvanischen Stromes zur Gewichtsanalyse dieses Metalles.

Aussicht auf Gelingen bietet nun der bekannte Vorschlag von Prof. MEDICUS. Es wird nach diesem das Bleisulfid in Salzsäure gelöst, das Chlorid bis zur Wiederauflösung mit Kalilauge (1 Teil festes Kaliumhydroxyd plus 3 Teile Wasser) versetzt, ferner durch Einleiten von Kohlensäure das Bleioxydkali in Karbonat übergeführt und dieses endlich mit Salpetersäure in Nitrat verwandelt, welches in saurer Lösung elektrolysiert wird. — Auf den ersten Blick scheint dieser Analysengang etwas verwickelt, ist es aber durchaus nicht und, dafs eine Gewichtsbestimmung des Bleis auf dieser Basis möglich ist, hat Prof. MEDICUS experimentell am Bleichlorid gezeigt.[1]

Aber wie verhält sich der Bleiglanz mit allen ihm natürlich anhaftenden Fremdkörpern gegenüber diesem Vorschlage? Um diese Frage zu beantworten, ist eine möglichst genaue Kenntnis der im Bleiglanze vorkommenden Elemente und Verbindungen unerläfslich. — Da nun eine dem Zwecke dieser Arbeiten entsprechende Aufzählung der mit dem Bleisulfid zutage geförderten Verunreinigungen fehlt, so war ich zur Aufstellung einer solchen gezwungen.

Nach den „Erzlagerstätten" von COTTA (1865) kommen folgende Elemente und Säuerreste im Bleiglanze vor:

Pb neben Ag, As, Sb, Cu, Zn, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Ca, Ba hauptsächlich gebunden an

S; teilweise ferner an CO_3, SiO_3, SO_4, Cl und PO_4.

Als Karbonate kommen vor: Pb, Zn und Ca;

„ Silikate: Zn, Al, Mg;

„ Sulfate: Ca, Ba und Pb,

letzteres auch als Chlorid und Phosphat.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* [2] 25, 2490.

Wo der Bleiglanz in der Nähe von Schiefern gefunden wird, tritt zu obigen Elementen noch Kohle: C hinzu.

Ein neueres Werk[1] erwähnt noch das Vorkommen drei weiterer Elemente, nämlich:

Bi, Co und Se.[2]

Die Trennung der weitaus gröfsten Menge dieser Elemente von Blei beruht auf ihrem chemischen Verhalten gegenüber Salzsäure und Kalihydroxyd.

Durch Salzsäure lassen sich vor allem abscheiden: S und Se; ferner CO_2, SiO_2 (Gangart[3]), Ag und C.

Die übrigen Elemente (darunter auch Ag, C und die Gangart überhaupt) lassen sich in ihrem Verhalten gegen Kalilauge in zwei Gruppen spalten:

a. in unlösliche: Ag, Bi, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mg, C und Gangart;

b. in lösliche: Pb, As, Zn und Al.

Beiden Abteilungen gehören an:

c. Sb (auch beim Versetzen mit Weinsäure), Ca und Ba.

Da sich die unter a. angeführten Elemente durch Filtration leicht trennen lassen (siehe später), so kommen nur noch die unter b. und c. aufgezählten in Betracht.

Hiervon beeinflussen die Elektrolyse wesentlich:

As, Sb und das Lösungsmittel des Bleiglanzes: die Salzsäure.

Ersteres macht die elektrolytische Fällung des Bleis unmöglich; es scheidet sich, so lange Arsen vorhanden ist, kein Superoxyd oder nur sehr spärlich ab. — Antimon geht teilweise mit in den Niederschlag und bei Anwesenheit von Chlor wird die Elektrolyse einesteils verzögert, andernteils haftet unter dieser Bedingung Bleisuperoxyd nicht fest genug und fällt leicht von der Anode ab.

Da Arsen durch Einleiten von Kohlensäure aus alkalischen Lösungen nicht gefällt wird, und Salzsäure durch Nachwaschen des Kohlensäureniederschlages mit heifsem Wasser aus demselben be-

---

[1] Groddeck, *Die Lehre von den Erzlagerstätten.*

[2] Selbstverständlich bezieht sich obige Zusammenstellung nur auf das Vorkommen des Bleiglanzes als solchen. Auf Fundorte, wo das Sulfid des Bleis selbst mehr oder weniger als Verunreinigung angetroffen wird (in Kies- oder Goldquarzlagern beispielsweise) wurde daher keine Rücksicht genommen.

[3] Ein Eindampfen der sauren Lösung ist nicht notwendig, weil beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung Kieselsäure vollständig gefällt wird.

quem und sicher entfernt werden kann, so blieb nur noch eine Schwierigkeit zu überwinden: die Beseitigung des Antimon.

Wie aus späteren Analysen ersichtlich ist, läfst sich Blei von Antimon nicht trennen, wenn man die Sulfate unter Zusatz von Weinsäure mit Wasser auswäscht. Die Trennung dieser beiden Elemente gelingt auch nicht, wenn man, nach dem Medicus'schen Vorschlage, zur sauren Lösung der Chloride Weinsäure hinzufügt. Bei dem darauffolgenden Versetzen mit Kalilauge und dem daran anschliefsenden Einleiten von Kohlensäure bleibt bei der Filtration der kohlensauren Salze Antimon teilweise in Lösung, verhältnismäfsig grofse Mengen davon werden jedoch von dem Filter zurückgehalten (und durch späteres Zusetzen von Salpetersäure mit dem Blei gelöst). Es wurde daher versucht, Blei und Antimon direkt durch Elektrolyse zu trennen, was aber nicht gelang. — Das Antimon mufste zum mindestens vor der Lösung des durch Kohlensäure hervorgerufenen Niederschlages aus dem System entfernt werden.

Die alten Methoden, Lösung der Antimonsulfide durch Digestion mit Schwefelalkalien, dauern zu lange und sind deshalb für den vorliegenden Zweck unpraktisch. Bei geringen Mengen von Antimon (wenigen Prozenten) gelingt nun dessen Trennung von Blei, wenn man die alkalische Lösung der Chloride mit Weinsäure (1—2 g) versetzt, einige Zeit auf 70—90° erwärmt und dann Kohlensäure einleitet. Es wird dabei Blei gefällt und Antimon in Lösung gehalten. Die Versuche hierüber sind noch nicht ganz abgeschlossen. Es ist aber Hoffnung vorhanden, diese Art der Trennung, welche sich im Rahmen der von Prof. Medicus gegebenen Vorschriften bewegt, für die Technik allgemein anwendbar zu machen.

Die Elemente Ca, Ba, Al, Zn üben, wie schon bekannt war und auch bestätigt wurde, keinen ungünstigen Einflufs auf die Elektrolyse saurer Bleilösungen aus. Ebenso stören den elektrolytischen Gang nicht: Ag, Cu, Ni, Fe und Mg (vorletzteres deswegen nicht, weil sein Oxyd oder Hydroxyd nur in geringen Mengen in Salpetersäure löslich ist). Sind also nur diese Elemente im Bleiglanze vorhanden, so ist eine Filtration der alkalischen Lösung nicht notwendig; dieselbe ist aber nicht zu umgehen bei Gegenwart von Bi, Co und Mn.

Nach diesen Feststellungen wurde die Elektrolyse praktisch ausgeführt an drei verschiedenen, qualitativ und quantitativ mög-

lichst genau untersuchten Bleiglanzsorten. Leider war nur bei einem einzigen von diesen der Fundort deutlich angegeben. Das Erz trug die Bezeichnung: Bliesenbach, Aggerthal, **Rheinland.** Die anderen waren überschrieben: Beresowsk, **Ural** und **Australien.**

In der Folge will ich sie kurzweg mit den markierten Namen bezeichnen und deren qualitative Zusammensetzung hier folgen lassen.

Rheinland: S, Pb; ferner Ag, Sb, Cu, Fe, SiO_2 und in Spuren: Ni, Al, Mg und Ca.

Ural: S, Pb; ferner Sb, Bi, Fe und Gangart (C und SiO_2) in Spuren: Ag, Al, Ca und Mg.

Australien: S, Pb; ferner Fe, Zn, SiO_2 (Gangart) und in Spuren Sb, Ag, Cu und Ca.

Die quantitative Bestimmung dieser Glanze geschah nach den Vorschriften der „quantitativen Analyse“ von Prof. MEDICUS. Es wurden dabei die Elemente, welche nur in Spuren vorhanden sind, nicht berücksichtigt (abgesehen von Ag im Rheinland und Sb in Australien). Der Fehler, welcher durch diese Vernachlässigung entstanden ist, kann nicht grofs sein, zumal die meisten von diesen Elementen in der Gangart mitgewogen wurden.

Das Blei wurde aus dem Oxydationsrückstande mit rauchender Salpetersäure als Sulfat, der Schwefel aus der Schmelze des Bleisulfids mit Kaliumkarbonat und Kaliumnitrat bestimmt.

Die Gangart wurde teilweise zurückgewogen (Lösen des Bleisulfats in basisch weinsaurem Ammonium) und zum Teil direkt bestimmt (Eindampfen der salzsauren Lösung des Bleiglanzes zur Trockne und Lösen der Chloride mit heifsem, angesäuertem Wasser).

Die Bestimmung des Silbers wurde nur einmal vorgenommen, und zwar in Rheinland, weil die qualitative Untersuchung von Australien und Ural zeigte, dafs diese Erze noch silberärmer waren.

Das Antimon wurde zur Wägung gebracht als Trisulfid. (Erhitzen des mit Schwefel gemengten Antimonsulfids im Kohlensäurestrome. Das Antimonsulfid wurde durch Digestion der Chloride mit Kaliumsulfid erhalten.)

Das Kupfer wurde zum Teil als Sulfür, teilweise als Oxyd gewogen; ebenso das Zink als Sulfid und als Oxyd.

Schliefslich wurden als Oxyde bestimmt Wismut und Eisen.

Die Resultate dieser Untersuchungen findet man in folgender Tabelle.

	Rheinland.				Ural.				Australien.			
				Mittel				Mittel				Mittel
PbS	97.92	97.93	97.90		95.93	95.85	96 00		96.57	96.76	96.65	
S	13.72	13.57	13.79	13.69	13.5	13.36	13.4	13.42	13.56	13.78	13.67	13.67
Pb	84.81	84.82	84.79	84.81	83.08	82.97	83.15	83.07	83.64	83.81	83.71	83.72
Gangart	0.13	0.17	0.05	0.12	0.22	0.19	0.06	0.16	0.93	0.98	0.94	0.95
Ag	#	0.005	#	#	#	#	#	#	#	#	#	#
Sb	0.95	0.85	0.79	0.86	0.85	0.67	0.75	0.76	0.01	#	0.02	0.01
Cu	0.36	0.44	0.41	0.40	—	—	—	—	#	#	#	#
Bi	—	—	—	—	1.20	1.38	1.48	1.35	—	—	—	—
Zn	—	—	—	—	—	—	—	—	1.48	1.18	1.33	1.33
Fe	0.1	0.6	0.16	0.10	0.08	0.079	0.08	0.08	0.16	0.15	0.17	1.15
			Sa.	99.98			Sa.	98.85			Sa.	99.83

\# in Spuren. Differenz:
— gar nicht vorhanden. Schiefer (C).

Die Analyse des Bleiglanzes „Rheinland" gestaltete sich ziemlich interessant. So wurden (ohne Digestion mit basisch weinsaurem Ammonium) nach Abzug der bekannten Gangart statt der ersten zwei Resultate erhalten: 85.31 % und 85.32 %: im Mittel 85.30 % Pb. Da ferner die Antimonbestimmung zuerst aus dem Filtrate der schwefelsauren Salze geschah (durch Waschen des Niederschlages mit Weinsäurelösung) und dabei die Resultate erzielt wurden 0.49—0.54—0.41; Mittel: 0.48 % Sb, so war gar kein Grund vorhanden, den Niederschlag der Sulfate mit basisch weinsaurem Ammon auszuziehen; denn die Summe der Prozente gaben bei Einschiebung dieser Zahlen in die übrigen Resultate die Ziffern 100.09. Der Irrtum wurde erst erkannt, als die Antimonbestimmung aus dem Filtrate der mit Weinsäure versetzten alkalischen Lösung der Chloride (s. Tabelle) und durch Digestion der Chloride mit Kaliumsulfid vollzogen wurde. Bei letzterer Methode wurden erhalten: 0.93 und 1.00 % Sb; Mittel 0.97. Daraufhin hat Dr. Wirthle, welcher im Einverständnisse mit Prof. Medicus Kontrolanalysen anstellte, das Bleisulfat mit basisch weinsaurem Ammonium ausgezogen, und er erhielt statt 85.35 % Pb 84.85 %. Nach diesem Resultate wurde die Korrektur (—0.5) in der Tabelle vorgenommen. Die bei Rheinland zuletzt angeführte Analyse ergab ohne Digestion mit basisch weinsaurem Ammonium 85.38 % Pb, mit Digestion 84.79 (—0.59) % Pb (siehe oben).

Die Resultate der Bestimmungen von Dr. Wirthle sind diese.

	Rheinland.			Ural.			Australien.		
			Mittel			Mittel			Mittel
Pb	84.94	84.76	84.85	81.49	81.54	81.51	84.02	83.9	83.96
Gangart	0.10	0.15	0.13	0.32	0.27	0.29	#	#	1.01

Diese Analysen mögen die Basis bilden für die quantitative Elektrolyse obiger Bleiglanzsorten. Zunächst sei aber einiges erwähnt über die das Mineral zur elektrolytischen Fällung vorbereitenden Arbeiten.

Der möglichst zerkleinerte Bleiglanz (ungefähr 0.5 g) wird in ein geräumiges (400—500 ccm), trockenes Becherglas gebracht und durch Klopfen an die Glaswand auf dem Boden desselben ausgebreitet. Man giebt hierauf wenig (den Boden gut bedeckende) konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade oder einer entsprechend heifsen Asbestplatte. Hört die Einwirkung der Säure auf, so fügt man von neuem Salzsäure hinzu, bis alles Sulfid in Chlorid sich verwandelt hat. Wenn das Erz nicht schieferhaltig ist, so erkennt man das Ende der Reaktion an dem Verschwinden der schwarzen Teilchen; es ist jedoch anzuraten, auch die Probe auf Schwefelwasserstoff zu machen. Reagiert bleihaltiges, feuchtes Filtrierpapier nicht mehr auf Schwefelwasserstoff, so erhitzt man (eventuell nach Zugabe von Salzsäure) die Flüssigkeit stärker bis zur völligen Lösung der Chloride und giefst in diesem Momente Kalilauge (1 Teil festes, reines Kaliumhydroxyd plus 3 Teile Wasser) hinzu bis zur Wiederlösung des Bleis.

Es kommen dabei häufig Bräunungen und Schwärzungen vor und es waren langwierige Arbeiten notwendig, bis man soweit gelangte, die Ursachen davon zu erkennen und eine Rückbildung der Sulfide zu umgehen. Die letztere rührte nicht etwa von einem Gehalte der sauren Lösung von Schwefelverbindungen her, sondern wurde hervorgerufen durch Schwefelteilchen (durch Oxydation von Schwefelwasserstoff entstanden), welche sich hauptsächlich und fast ganz unmerklich an dem das Becherglas bedeckenden Uhrglase niedergeschlagen hatten. Diese gaben mit Kalilauge Kalisulfid und daraus entstanden dann die Farbenwechsel. In der Regel kann man diese vermeiden, wenn man bei der Behandlung des möglichst zerkleinerten Erzes mit Salzsäure das Uhrglas öfters hebt und in das Becherglas hineinbläst. Sollte trotzdem ein Niederschlag oder eine Schwärzung sich zeigen, so verfährt man nach Seite 119. —

Bei Gegenwart von Antimon giebt man hierauf 1—2 g Weinsäure hinzu und erwärmt einige Minuten auf 70°—100°. In die abgekühlte, alkalische Lösung wird nun Kohlensäure eingeleitet. — Bei einem starken, regelmäfsigen Strome ist sämtliches Blei nach $1^1/_2$—2 Stunden (von dem Augenblicke an gerechnet, wo die Lösung sich zu trüben beginnt) als Karbonat gefällt. Selbstverständlich ist es, dafs man zu grofse Alkalimengen durch Salzsäure vor dem Einleiten von Kohlensäure abstumpft.

Den Niederschlag läfst man einige Minuten absitzen, filtriert dann und wäscht zuletzt mit heifsem Wasser aus bis zum Verschwinden der Chlorreaktion.

Es ist nicht notwendig die Karbonate ganz auf das Filter zu bringen, weil dieselben in Salpetersäure leicht löslich sind. Die Lösung des Niederschlages geschieht auf dem Filter unter dem Schutze eines kleinen Uhrglases.

Hat man zur Elektrolyse eine kleine Platinschale, so giefst man das erste Filtrat einige Male in das Becherglas zurück; bei gröfseren Schalen (200 ccm Rauminhalt) ist das nicht notwendig und man wäscht einfach mit der zur Lösung zu verwendenden Salpetersäure (1 Teil HNO_3 spez. Gew. 1,4 + 7 Teile Wasser) das Filter aus.

Die so erhaltene Lösung wird unter den bei „der Elektrolyse des Bleis“ entsprechenden Bedingungen entweder über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme tagsüber elektrolysiert.

Unter diesen Bedingungen wurden mit den bekannten Bleierzen folgende Resultate durch Elektrolyse erzielt:

Rheinland:

PbS	PbO_2	Pb %	
0.738	0.7248	85.06	Mittel 84.97.
0.6945	0.6815	84.99	
0.5795	0.5678	84.87	

Die Elektrolyse des Ural ergab folgendes:

PbS	PbO_2	Pb %	
0.2625	0.252	83.15	Mittel 83.26.
0.5595	0.5385	83.36	

Die elektrolytische Bestimmung des Australien führte zu den Zahlen:

PbS	PbO_2	Pb %	
0.7917	0.770	84.24	Mittel 84.22.
0.3601	0.350	84.18	
0.637	0.6195	84.23	

Zur Sicherheit wurden die meisten Niederschläge, besonders diejenigen des Ural (wegen der grofsen Differenzen mit den Kontrollanalysen) auf Verunreinigungen (hauptsächlich Wismut und Antimon) geprüft, aber nichts anderes als Blei gefunden.

Die Bromfällung des Bleiglanzes.

Bei der Methode der Bromfällung des Bleis wird dieses direkt aus der alkalischen, chlorkaliumhaltigen Lösung als Superoxyd gefällt.

Diese Art der Bleibestimmung erfordert zu ihrem Gelingen die Anwendung kleiner Kunstgriffe, liefert aber ganz gute Resultate, wenn man das Bleisuperoxyd gehörig mit heifsem Wasser nachwäscht. Die folgenden Analysen mögen dieses beweisen.

$PbCl_2$	PbO_2	Pb % (74.46)	Differenz
0.2427	0.2085	74.41	−0.05
0.459	0.3953	74.59	+0.13

Will man nun die Methode der Bromfällung bei der Analyse des Bleiglanzes verwenden, so fordert dieser Schritt zu ganz ähnlichen Betrachtungen heraus wie früher, als man dazu überging, die Elektrolyse in den Dienst der Bleiglanzanalyse zu stellen. Wie verhält sich also das Brom gegenüber den in Alkali löslichen Elementen, welches sind diese?

Aufser Blei: Arsen, Antimon und Zink. (Calcium und Barium werden durch die stets kohlensäurehaltige Lauge meistens gefällt werden und üben zudem keinen nachteiligen Einflufs auf die Bromfällung aus.)

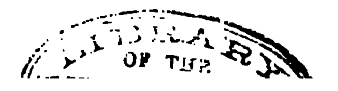
Jedes von diesen drei (beziehungsweise fünf) Elementen für sich giebt mit Brom oder Bromwasser keine Fällung in alkalischer Lösung. Arsen und Antimon bleiben auch dann gelöst, wenn zu gleicher Zeit Blei vorhanden ist. Nur Zink — und das ist schon länger bekannt — wird mit Blei aus der alkalischen Lösung bei der Oxydation durch Brom (oder Chlor) niedergerissen, wahrscheinlich als Zinkplumbat. Es wurde auf verschiedene Art versucht das Zink in diesem Niederschlag von dem Blei zu trennen; die vollständige Trennung gelingt aber nicht mit den Mitteln, welche auf das Bleisuperoxyd sowohl als auch auf den zur Filtration verwandten Asbest ohne Einflufs sind. Vorläufig ist also die Anwendung der Bromfällung bei der Analyse zinkhaltiger Bleiglanze ausgeschlossen.

Die vorbereitenden Arbeiten: Lösen des Minerales in Salzsäure und Kalilauge, sind bei der Superoxydfällung mittels Brom ganz

ähnlich den bei der Elektrolyse des Bleiglanzes gebrauchten (Seite 116) Was aber bei der elektrolytischen Bestimmung nicht immer notwendig war, wird hier zur Regel; nämlich die Filtration der alkalischen Flüssigkeit. Diese bot im Anfange Schwierigkeiten. Man bekam bei Verwendung gewöhnlicher Filter unpraktisch grofse Flüssigkeitsmengen, deren Eindampfen weit mehr Zeit in Anspruch nahm als die übrigen zur Analyse nötigen Arbeiten. — Um die Konzentration der Lösung zu vermeiden, wurde zunächst versucht, das Blei daraus als Karbonat zu fällen. Der Niederschlag ist jedoch so fein (wegen der zu grofsen Verdünnung der Bleilösung), dafs er schwer zu filtrieren ist.

Man mufste einen anderen Ausweg finden. Da nun die Untersuchung zeigte, dafs bei der Filtration alkalischer Bleilösungen hauptsächlich an den Stellen die Entfernung des Bleis mit Schwierigkeiten verknüpft war, wo Trichter und Filter sich berührten, so blieb nichts anderes übrig als die Filtration auf einer Siebplatte vorzunehmen. Man nimmt eine kleine Siebplatte, bedeckt mit einem guten Filtrierpapier so, dafs der Rand des Filters ungefähr 5 mm hoch an die Trichterwand sich anschliefst. Die Filtration geschieht unter schwachem Druck an der Pumpe. Nach dem Passieren der alkalischen Lösung genügt ein Auswaschen mit ungefähr 100 ccm Flüssigkeit (1 Teil Kalilauge [1+3] plus 6—10 Teile Wasser), um das Filter bleifrei zu bekommen. Es nimmt diese Operation nur kurze Zeit in Anspruch und daher wurde auch die Filtration der geschwärzten, schwefelhaltigen Alkalilösung (Seite 116) den anderen Arbeiten vorgezogen, welche eine Schwärzung der alkalischen Flüssigkeit vermeiden sollten (Filtrieren der sauren Lösung; Einleiten von Kohlensäure während der Lösung in einem Kölbchen; Oxydation des Schwefels mit Salpetersäure [bei der Elektrolyse nicht zu gebrauchen]. Unbekümmert um etwa sich bildende Sulfide bei Gegenwart von Schwefel, wird die saure Lösung des Bleiglanzes mit Kalilauge versetzt und filtriert, der Rest nochmals (auf dem Filter) in heifser, etwas verdünnter Salzsäure (1 Teil HCl + 2—3 Teile H_2O) gelöst und einige Zeit erwärmt. Hierauf wird bis zur Wiederlösung des Bleis Kalilauge zugegeben und das zweite Filtrat dem ersten beigefügt. Praktisch ist es, beide Filtrate direkt in den zur Fällung zu verwendenden, geradwandigen Erlenmeyer (unter einer Filtrierglocke)[1] zu bringen. Man erwärmt dann die Alkalilösung auf

[1] Apparat zum Filtrieren in Bechergläser unter vermindertem Druck.



50°—60°, verschliefst den Erlenmeyer (siehe Figur) „mit doppelt durchbohrtem Kork, Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr und läfst nun einen langsamen Strom von Bromgas durch das Einleitungsrohr über die Flüssigkeit treten unter gelindem Erwärmen der Bleilösung. Das Brom wird sehr gut absorbiert, und es fällt allmählich das Blei als Superoxyd aus. Ist die Fällung beendet, d. h. hat das Superoxyd als feiner, brauner Niederschlag sich abgesetzt und beginnt die überstehende Flüssigkeit sich gelb zu färben, so wird unterbrochen und der Niederschlag abfiltriert."[1 2]

Das Erwärmen der alkalischen Lösung vor der Überleitung von Brom und öfteres, leichtes Schütteln des Erlenmeyers während derselben verhindert das Festhaften des Superoxydes an den Glaswänden oberhalb der Flüssigkeit.

Die Zeit der Überleitung des Broms ist abhängig von der gröfseren oder geringeren Alkalinität der zu fällenden Bleilösung und der in der Zeiteinheit übergehenden Brommenge. Die Superoxydfällungen (bei ungefähr 1.0 PbO_2) sind nach einigen Minuten beendet, wenn man die alkalische Lösung mit Salzsäure so lange versetzt, bis eben ein geringer, bleibender Niederschlag entsteht. Sollte derselbe bei dem darauffolgenden Erwärmen sich nicht lösen, so setze man tropfenweise Alkali hinzu, bis die Flüssigkeit wieder vollständig klar geworden ist.

Der niederfallende Körper ist (besonders bei gewöhnlicher Temperatur) anfänglich weifs, wahrscheinlich K_2PbO_3 wird dann bei weiterem Erwärmen rasch gelb ($KHPbO_3$) und verwandelt sich schliefslich zum gröfsten Teile in braunes Superoxyd. Der Rest des gefällten Bleis ist an Kali wahrscheinlich als Metaplumbat oder saures Plumbat gebunden.[3] Diese Salze lassen sich durch Waschen mit Wasser schwer zerlegen und deshalb wird „wegen des Alkaligehaltes des Superoxydes immer etwas mehr gefunden."[4] Man

---

[1] Es mag hier die Frage Beantwortung finden, warum Prof. Medicus den Superoxydniederschlag auf diese Weise und nicht etwa durch direktes Versetzen mit Brom oder Bromwasser hervorrufen läfst. Die Gründe hierfür sind verschiedene. Bei Verwendung von Bromwasser kann man das Ende der Reaktion nicht absehen und beim Versetzen von alkalischen Bleilösungen mit Brom löst sich der Niederschlag in einem Überschusse des Fällungsmittels leicht wieder auf. Ferner läfst sich der ganze Apparat (siehe Figur) unschwer zusammensetzen und bietet ausgezeichneten Schutz gegen die sonst lästigen Bromdämpfe.

[2] Medicus, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2490.

[3] Vergl. Höhnel, *Arch. Pharm.* (1894) 3, 225 und 232.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2491.

kann durch Waschen mit heifsem Wasser aber erst nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion (siehe später) die Differenz in den Resultaten bis zu einer dem prozentualen Verhältnis entsprechenden Gröfse des angewandten Bleisalzes herabmindern (Analysen Seite 118). Dieses vollständige Auswaschen des Kalis ist für die Praxis jedoch nicht rätlich. Man bestimmt viel besser den Fehler, welcher beim Waschen mit einer gewissen Menge heifsen Wassers hervorgerufen wird, um diesen dann nachträglich in Abzug zu bringen.

„Zur Filtration,“ so lautet die Vorschrift von Prof. MEDICUS,[2] „eignen sich am besten Nutschtiegel.[1] Man giebt in diese auf den Boden eine Scheibe Asbestpapier, dann fein geschlemmten Asbest, dann wieder eine Scheibe Asbestpapier und schliefslich die Siebplatte; das ganze wird (nach Festnutschen der Filtrierschicht) bei 120° getrocknet und dann der Niederschlag abfiltriert. Er läfst sich so bei einiger Vorsicht gut abnutschen und auswaschen; rätlich ist es, während des Filtrierens die Flüssigkeit allmählich zu verdünnen, um zu schroffe Übergänge in der Konzentration der Flüssigkeit zu vermeiden.“

Dieser Erklärung ist nur wenig hinzuzufügen.

Die folgenden Erläuterungen sollen nur dazu dienen, demjenigen, welcher die Methode der Bromfällung benützen will, einige kleine Arbeiten zu ersparen. — Man kann beispielsweise die Zeit des Filtrierens abkürzen, wenn man das den Boden bedeckende Asbestpapier so zurechtschneidet und zurechtlegt, dafs die Sieblöcher am Rande (ganz oder zum Teil) halb offen bleiben. Dann darf der zur Filtration zu benützende Asbest nicht pulverig[2] und nicht zu unrein sein. — Man reinigt den Asbest durch einige Stunden langes Digerieren mit Salzsäure, wäscht diese mit Wasser aus und läfst hierauf den Asbest einige Stunden mit konz. Kalilauge stehen. Nach dem Abgiefsen der Lauge wäscht man mit Wasser gut nach. — Ein so behandelter Asbest ist (wie eigens durch Versuche konstatiert wurde) gegen warme Kalihydroxydlösung (1 + 3) unempfindlich, wenn deren Temperatur nicht mehr als 60° beträgt. Bei höherer Temperatur ist das Gewicht des Nutschtiegels vor und nach der Filtration nicht konstant und die Differenz kann je nach der Dauer der Filtration mehrere Milligramme betragen. Man darf des-

[1] GOOCHsche Tiegel.

[2] Das Pulver setzt sich in Flüssigkeiten leicht zu Boden und kann so von den feinen Fasern getrennt werden.

halb die Superoxydniederschläge erst dann mit heifsem Wasser nachwaschen, wenn die alkalische Reaktion voll und ganz verschwunden ist. — Ferner ist der Nutschtiegel ohne Niederschlag nach $^1/_2$stündigem Trocknen auf 120° zur Abkühlung und Wägung geeignet; mit dem Niederschlag trocknet man bei gleicher Temperatur den Tiegel ungefähr 1 Stunde. — Die Wägung ist im trocknen Wagekasten möglichst zu beschleunigen. — Das allmähliche Verdünnen der Flüssigkeit während des Filtrierens beginnt man dann, wenn ungefähr 20—50 ccm davon noch vorhanden sind. Man giebt ungefähr $^1/_3$ Wasser hinzu, filtriert ab und wiederholt diese Operation einige Male. Während der Filtration der verdünnten Lösung soll der Tiegel niemals trocken gesogen werden, weil der Niederschlag sonst leicht mit in die Saugflasche gerissen wird. Vor dem Abnehmen der Saugflasche ist der Luftdruck allmählich abzuschwächen.

Unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln wurden mit den angewandten Bleierzen folgende Resultate durch die Methode der Bromfällung erhalten:

Rheinland:

PbS	PbO_2	Pb %	
a. nur in kaltem Wasser gewaschen			
0.864	0.852	85.41	
b. mit ungefähr 300—400 ccm heifsem Wasser nachgewaschen			
0.5795	0.5699	85.18	Mittel 85.23.
0.7535	0.742	85.28	

Ural:

PbS	PbO_2	Pb %	
1.1125	1.0745	83.65	Mittel 83.61.
0.800	0.7719	83.57	

Die Analyse des Australien hat (wegen des Zinkgehaltes) nur insofern Wert, als sie zeigt, dafs ein Eindampfen der sauren Lösung — zur Beseitigung der Kieselsäure — nicht notwendig ist. Die meisten Bleiglanze werden sich wahrscheinlich ähnlich verhalten.

Australien:

PbS	PbO_2	Pb %
a. mit Salzsäure eingedampft		
0.444	0.438	85.44
b. nicht eingedampft		
0.5445	0.5372	85.45
0.321	0.3152	84.91.

Im Laufe obiger Untersuchungen wurde meine Aufmerksamkeit durch Prof. MEDICUS auf einen Bericht von WALTHER HEMPEL[1] gerichtet,

[1] *Diese Zeitschr.* (1893) 3, 193.

der im Anschlusse an einige Schwefelbestimmungen der Zinkblende und des Pyrits mit Hilfe von Natriumsuperoxyd der Hoffnung Ausdruck gab, dafs „man leicht begreift, dafs sich diese Methode des Aufschlusses vorteilhaft zur vollständigen Analyse der Zinkblende, des Bleiglanzes etc. verwenden läfst. Man erhält dann von Haus aus das Eisen abgeschieden, während Blei und Zink als Bleioxyd- und Zinknatrium in Lösung gehen, aus welcher sich das Blei mit Brom als Superoxyd fällen läfst."

Es geht beim Schmelzen von Bleisulfid mit Natriumsuperoxyd das Blei nicht, wie HEMPEL erwartete, in das Bleioxydnatrium über, sondern bildet direkt Bleisuperoxyd und zwar vollständig.

Auch die Schwefelbestimmung des Bleiglanzes (nach HEMPELS Vorschriften) hat ihre Schwierigkeiten, weil die Schmelze mit grofser Zähigkeit am Silbertiegel haften bleibt. Die Resultate werden daher nur dann (genau) quantitativ, wenn man unter den nötigen Vorsichtsmafsregeln den Tiegel mit der gerade erstarrenden Schmelze in heifses Wasser einführt. Eine solche Behandlung ist aber dem Silbertiegel wenig zuträglich.

Nach jeder Analyse nahm derselbe ab und zwar der Reihe nach um

0.2985	0.3665	Mittel 0.33.
0.3885	0.254	

Wie sich HEMPELS Idee, das Natriumsuperoxyd für die Bleiglanzanalyse zu gebrauchen, verwerten lasse, das zu untersuchen, war nicht meine Aufgabe.

Schlufswort.

Welcher von beiden Bestimmungen: der elektrolytischen oder der Bromfällung der Vorzug einzuräumen ist, ist schwer zu entscheiden.

Man wird je nach Zweck und Umständen sich bald für die eine Methode bald für die andere entschliefsen können oder müssen. Letzteres dann, wenn das zu analysierende Erz oder bleihaltige Produkt viel Antimon in sich schliefst oder zinkhaltig ist.

Wenig Antimon enthaltende Bleiprodukte oder Bleisalze werden am sichersten durch Elektrolyse bestimmt, am raschesten auch dann, wenn direkt mit Salpetersäure gelöst werden kann.

Die Zeit, welche zur Elektrolyse des Bleiglanzes notwendig ist, nähert sich ungefähr folgenden Angaben:.

Lösen des Erzes in Salzsäure und Filtrieren der alkalischen Lösung	1 Stunde
Einleiten von Kohlensäure	2 "
Auswaschen des Niederschlages und Lösen in Salpetersäure	1½ "
Elektrolyse	2—3 "
Trocknen, Abkühlen und Wägen der Schalen	½ "
Gesamtdauer	8 Stunden.

Es lassen sich also gut mehrere Bestimmungen **in einem Tage** nebeneinander machen.

Die Bromfällung nimmt folgende Zeiten in Anspruch:

Lösen des Erzes in Salzsäure und Filtrieren der alkalischen Lösung	1 Stunde
Überleiten von Brom	½ "
Waschen des Niederschlages	1½ "
Trocknen, Abkühlen und Wägen des Tiegels	2 "
Gesamtdauer	5 Stunden.[1]

Auch hier lassen sich mehrere Bestimmungen in einem Tage zu Ende führen.

Die Methode der Bromfällung giebt für die Technik hinreichend gute Resultate; dieselben werden quantitativ, wenn man mit gewissen, stets (leicht) einzuhaltenden Bedingungen arbeitet und so den Fehler konstant macht.

Die Elektrolyse ist (bei Abwesenheit von Antimon) deshalb die sicherste Methode, weil sie von vielen, die gebräuchliche, gewichtsanalytische Bestimmung schädlich beeinflussenden Zufällen befreit ist: Die einfache Sulfatbestimmung wird beinahe nur dann genau, wenn Blei allein (an Säurereste gebunden) vorhanden ist. Sobald man zum Auswaschen des schwefelsauren Niederschlages schreiten mufs (beispielsweise bei Anwesenheit von Zink und Wismut), erhält man wohl unter den eigenen, aber selten mit fremden Analysen übereinstimmende Resultate (siehe unten und die früheren Tabellen).

Man wird mir daher nicht verargen, wenn ich den Ergebnissen der Elektrolyse den Vorzug einräume.

Ein Vergleich der drei verschiedenen Bestimmungen nebeneinander giebt folgendes Bild.

	Rheinland	Ural	Australien
Sulfatbestimmung	84.85	81.51	83.96
	84.81	83.08	83.72
Elektrolyse	84.97	83.26	84.22
Bromfällung	85.23	83.61	—

[1] Wo Zweifel entstehen konnten, wurde überall die längere Dauer gewählt. Einige von den Bleiglanz-Elektrolysen waren nach 7 Stunden beendet.

Schiebt man die bei der Elektrolyse erhaltenen Zahlen für diejenigen der Schwefelsäurebestimmung in die Tabelle Seite 115 ein, so erhält man im

	Rheinland	Ural	Australien
statt	99.98	98.85	99.83
	+ 0.16	+ 0.18	+ 0.50
den Gesamtgehalt	100.14	99.03	100.33.

Differenz: Schiefer (C).

Die Differenzen zwischen Brom- und elektrolytischer Fällung beim Nachwaschen der ersteren mit 300—400 ccm heifsem Wasser (80° bis annähernd 100°) sind folgende:

Rheinland	85.23 − 84.97 = +0.26	Mittel 0.3.
korrigiert	84.93	
Ural	83.61 − 83.26 = +0.35.	
korrigiert	83.31.	

Die Resultate werden also quantitativ, wenn man, unter obigen Bedingungen arbeitend, von den erhaltenen Bleiprozenten 0,3 in Abzug bringt.

Die Erinnerung an die Zeit, in welcher diese Arbeiten entstanden sind, wird mir stets vor Augen führen, in welch' freundlicher und unermüdlicher Weise Herr Professor L. MEDICUS meine Bestrebungen gefördert hat. Es möge mir daher auch an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung durch Rat und That besten, aufrichtigen Dank zu sagen.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1895.

Zur Kenntnis der Ferrocyanide.

Von

J. Messner.

(Mitteilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)

Die vielen Versuche, mehr Licht in die Konstitution des sog. Berliner und Turnbulls Blau zu bringen, welche die Litteratur aufweist und die geringen Resultate dieser Arbeiten beweisen schon die Schwierigkeit solcher Untersuchungen.

Meine mehrjährigen Arbeiten über Ferrocyanide haben nur einige neue Verbindungen zu Tage befördert, die ich unter dem Titel „Krystallisierte Kupferferrocyanide“ in dieser Zeitschrift[1] beschrieben habe. Letztere sollen heute mit zum Abschluſs gebracht werden.

Die Veröffentlichung nachstehender Arbeit über amorphe Ferrocyanide hat lediglich den Zweck, Fachgenossen, die sich mit diesen und ähnlichen Körpern beschäftigen oder beschäftigen werden, einige Anhaltspunkte zu geben, die ihnen möglicherweise von Nutzen sein können, die ihnen auch die Anstellung des einen oder des anderen Versuches ersparen.

Die Hauptschwierigkeit, die Konstitution des Turnbulls Blau und des Berliner Grün zu bestimmen, liegt darin, daſs diese Körper durch zersetzende Reagentien in andere Komponenten gespalten werden, als man erwarten sollte. So wird z. B. Turnbulls Blau, das der Darstellung nach Ferroferricyanid sein sollte und vielleicht auch ist, durch Alkalien nicht in Ferrohydroxyd und Ferricyanalkali, sondern in Ferrihydroxyd und Ferrocyanalkali verwandelt, gerade wie dies beim Berliner Blau der Fall ist. Dieser Umstand allein ist es wohl, daſs die meisten Chemiker das Turnbulls Blau für identisch halten mit Berliner Blau, und um diese Ansicht theoretisch zu rechtfertigen, nimmt man an, daſs beim Versetzen von Ferricyankali mit Ferrosalzen die letzteren durch die oxydierende Wirkung des K_3FeCy_6 in Ferrisalze verwandelt würden, wobei sich das K_3FeCy_6 in K_4FeCy_6 reduziert. Diese beiden Umsetzungsprodukte sollen dann in normaler Weise Berliner Blau bilden und es wäre

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 368.

somit die Existenz eines Ferroferricyanids in Frage gestellt. Allein so gut mir die oxydierende Wirkung des K_3FeCy_6 bekannt ist, ebenso ist mir die reduzierende Eigenschaft des K_4FeCy_6 bekannt. So werden durch K_3FeCy_6 Bleisalze in alkalischer Lösung zu Bleisuperoxyd oxydiert, es wird aber auch das WILLIAMSONsche Violett, das sog. Ferrikaliumferrocyanid durch K_4FeCy_6 in Ferrokaliumferrocyanid umgesetzt, wobei K_4FeCy_6 in K_3FeCy_6 oxydiert wird. Man sieht also schon aus diesem einen Beispiele, dafs ebensogut beim Mischen von K_4FeCy_6 und $FeCl_3$ zuerst K_3FeCy_6 und $FeCl_2$ entstehen könnte, welche sich zu Ferroferricyanid zusammenlagern. Es lassen sich auch noch andere Hypothesen über den Verlauf des genannten Vorganges aufstellen und thatsächlich sind solche auch aufgestellt worden, allein die für diese Hypothesen in der Litteratur angeführten Beweise stehen alle auf so schwachen Füfsen, dafs man ihnen absolut kein Vertrauen schenken kann. Je länger man mit diesen Körpern arbeitet, desto mehr kommt man zu der Überzeugung, dafs man über den Vorgang bei der Bildung des Berliner und Turnbulls Blau wohl leicht eine Behauptung aufstellen kann, den Beweis aber schuldig bleiben mufs. Die Beweisführung ist dadurch unmöglich, dafs die zur Darstellung genannter blauer Körper verwendeten Stoffe sich momentan umsetzen und so etwaige Zwischenprodukte nicht gefafst werden können.

Der Umstand, dafs sowohl Berliner Blau als auch Turnbulls Blau durch Alkalien immer in Ferrihydroxyd und Ferrocyanalkali zerlegt wird, kann zu einer Beweisführung niemals benutzt werden, was schon daraus hervorgeht, dafs Ferrohydroxyd und Ferricyanalkali sich in Ferrihydroxyd und Ferrocyankali umsetzen. Es mufs also aus Turnbulls Blau durch Alkalien auch in dem Falle, dafs es Ferroferricyanid ist, Ferrihydroxyd und Ferrocyanalkali entstehen. Wie bedeutungslos die Alkalizersetzung für die Konstitutionsfrage ist, geht auch aus den folgenden Betrachtungen des Berliner Grüns und des WILLIAMSONschen Violetts hervor.

Ich versuchte daher das Blau, das ich auf die verschiedensten Arten darstellte, durch Borax, durch primäres, sekundäres und tertiäres Natriumphosphat, durch Oxyde von Leicht- und Schwermetallen wie MgO, ZnO, HgO, CdO etc. zu zersetzen, allein ohne jeden Erfolg, da die hierbei entstehenden Zersetzungsprodukte einen Schlufs auf die Konstitution des Blaus nicht zulassen. Ebensowenig kommt man zum Ziele, wenn man das Blau durch Kochen mit konz. Lösungen der Schwermetalle zu zerlegen sucht. Es entsteht bei dieser Ope-

ration immer mehr Eisenoxydul als sich mit der Theorie verträgt, weil bei diesen Zersetzungen das frei werdende Cyan reduzierend wirkt.

Ich destillierte das Blau mit konz. Schwefelsäure. Dabei entsteht schweflige Säure und konnte infolgedessen eine quantitative Bestimmung des in Lösung gegangenen Rückstandes nicht beweisliefernd sein. Deshalb stellte ich denselben Versuch mit 50 % Schwefelsäure an unter Ersatz des abdestillierenden Wassers. Es fanden sich nach vollständiger Zersetzung des zugesetzten Blaus Eisenoxydul und Eisenoxyd in Mengenverhältnissen vor, die mit der Theorie nicht im Einklang standen, obwohl die Destillation in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen worden war. Dabei lieferten mehrere Versuche, mit gleichen Substanzmengen ausgeführt, stets wechselnde Resultate. Denselben Erfolg zeigte eine Zersetzung der blauen Körper mit konz. Phosphorsäure.

Durch konz. Salzsäure wird sowohl Berliner als auch Turnbulls Blau gröſstenteils zerstört. Wenn man das Blau mit konz. Salzsäure in der Kälte behandelt, so geht ein Teil davon in Lösung. Diese gelbe Lösung durch Asbest filtriert, scheidet beim Verdünnen mit Wasser wieder Blau ab, wobei aber immer überschüssiges Eisen in Lösung bleibt, da durch die Salzsäure ein Teil des Cyans ausgetrieben wurde. Einige Berliner Blau, die ich auf diese Art zersetzte, zeigten viel in Lösung gegangenes Eisenoxyd neben wenig Oxydul, während die untersuchten Turnbulls Blau viel Eisenoxydul neben wenig Oxyd lieferten. Einen Schluſs daraus zu ziehen scheint mir zu gewagt und zwar aus folgendem Grund: Es ist sehr leicht möglich, daſs das von mir dargestellte Turnbulls Blau weniger kompakt als das Berliner Blau war und infolgedessen von der Salzsäure heftiger angegriffen wurde. Hierbei wird mehr Cyan aus der Verbindung gelöst und dieses wirkt dann durch seine gröſsere Quantität auch stärker reduzierend, also daſs mehr Eisenoxydul in Lösung geht. Wenn diese Ansicht auch nicht bewiesen werden kann, so ist immer die Möglichkeit eines solchen Vorganges vorhanden und sind eventuelle Täuschungen nicht ausgeschlossen. Ich unterlieſs also unter so zweifelhaften Verhältnissen eine quantitative Untersuchung.

Man sollte nun allerdings glauben, daſs die quantitative Analyse den besten Aufschluſs geben müſste, denn die theoretischen Formeln $Fe_4(FeCy_6)_3$ für Berliner Blau und $Fe_3(FeCy_6)_2$ für Turnbulls Blau zeigen doch quantitative Verschiedenheiten von Eisen und Cyan.

Allein diese beiden Körper sind nicht so rein zu erhalten, als dafs man wie bei krystallisierten Verbindungen auf genau zur Theorie stimmende Analysenresultate hoffen dürfte, was auch untenstehende Analysenresultate beweisen, und zweitens ist trotz der scheinbar grofsen Verschiedenheit der Formeln die quantitative Zusammensetzung fast gleich. Die theoretisch berechneten Prozentzahlen sind

für Berliner Blau:	für Turnbulls Blau:
Fe = 45.58	Fe = 47.29
C = 25.12	C = 24.32
N = 29.30	N = 28.39

Wenn also irgend ein Berliner oder Turnbulls Blau ein mit der Theorie genau übereinstimmendes Resultat liefert, so ist das mehr der zufälligen Zusammensetzung als etwa einer reinen chemischen Individualität zuzuschreiben.

Ich stelle in folgendem einige Darstellungsweisen und Analysenresultate zusammen, beschränke mich aber, um Raum zu sparen, nur auf kurze Angaben und auf die aus den Analysen berechneten Prozentzahlen.

1. Eine Lösung von 3 g K_4FeCy_6 wurde in eine Lösung von 6 g $FeCl_3$ filtriert und der Niederschlag mit Wasser sorgfältig durch Dekantieren ausgewaschen. Das Blau wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

2. Reine Ferrocyanwasserstoffsäure wurde durch überschüssiges $FeCl_3$ gefällt und das so entstandene Blau ausgewaschen und getrocknet wie bei 1.

3. 3.5 g Ferrosulfat in Wasser gelöst, mit 5 g Ferrocyankali gefällt und mit Salpetersäure oxydiert, lieferten ein Blau, das wie oben gewaschen und getrocknet wurde.

4. Berliner Grün (aus K_3FeCy_6 und Chlor dargestellt; siehe später!) wurde durch Erhitzen auf 150° C. in Blau übergeführt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen etc.

5. Ferricyankali wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis der dabei entstandene Niederschlag völlig blau geworden war. Das erhaltene Blau wurde mit Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure gewaschen und getrocknet.

6. Berliner Grün (aus Williamsons Violett durch Oxydation mit Salpetersäure dargestellt) wurde, wie bei 4. beschrieben, durch Erhitzen in Blau übergeführt.

Die hier angeführten blauen Körper lieferten bei der Analyse folgende Prozentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Theorie: $Fe_4(FeCy_6)_3$
Fe	= 45.88	45.72	38.49	45.29	46.68	45.11	45.58
C	= 24.11	25.28	23.72	25.28	24.23	25.43	25.12
N	= 28.39	28.97	27.66	29.56	28.15	29.66	29.30
K	= 1.61	—	11.01	—	0.91	—	—

Diese Werte sind die Mittelzahlen aus je drei Analysen.

Wenn man diese Zahlen betrachtet, so findet man, dafs 2, 4 und 6 am besten zur Theorie passen, weniger 1 und noch weniger 3, dagegen stimmt 5 viel besser auf die theoretischen Zahlen des Turnbulls Blau.

7. 8.8 g Ferrosulfat wurde durch 5 g Ferricyankali gefällt und das entstandene Blau mit Wasser gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

8. Reine Ferricyanwasserstoffsäure wurde durch Ferrosulfat gefällt etc.

	7.	8.	Theorie: $Fe_3(FeCy_6)_2$
Fe	= 45.93	46.07	47.29
C	= 23.57	24.88	24.32
N	= 27.49	29.03	28.39
K	= 2.93	—	—

Diese Resultate der beiden Turnbulls Blau stimmen besser auf die theoretischen Zahlen des Berliner Blau. Man sieht also, dafs durch die quantitative Analyse ein Schlufs auf die Konstitution der blauen Körper nicht gemacht werden kann.

Es ist nicht meine Aufgabe, die Angaben der Litteratur zu kritisieren, aber an dieser Stelle möchte ich den, der bei etwaigen Arbeiten oder einer sonstigen Information halber die Nachschlagebücher oder die Originalarbeiten zu Rate zieht, darauf aufmerksam machen, dafs gerade in den Angaben über Ferrocyanide eine Unsicherheit herrscht, die es sehr wünschenswert erscheinen liefse, wenn sich jemand finden würde, der sich der allerdings mühsamen und zeitraubenden Arbeit unterzöge, das Chaos zu sichten. Es darf also niemand wundern, wenn er nach den Angaben der Litteratur arbeitend nicht genau dieselben Resultate findet, wie sie in der Litteratur angegeben sind. Nicht immer sind die Autoren schuld an den Irrtümern, die zuweilen schon in die Lehrbücher übergegangen sind; es liegt meistens an den Versuchen, die nicht in der nötigen Zahl ausgeführt wurden und an der zu geringen Zahl der ausgeführten quantitativen Analysen, wenn solche Litteraturangaben mit den Thatsachen wenig oder gar nicht übereinstimmen. Die Eigenschaften der auf verschiedene Arten dargestellten blauen Eisencyanide sind nicht immer dieselben und weichen, was Farbe, Kupferglanz, Löslichkeit und Zersetzlichkeit bei Einwirkung von Reagentien anbetrifft, voneinander soweit ab, dafs man nicht immer im stande ist, ein allgemeines Gesetz aufzustellen oder mit Bestimmtheit die Eigenschaften des zu bereitenden blauen Körpers vorauszusagen. Den Grund für solche Erscheinungen zu suchen, hat meiner Ansicht nach keinen Wert, so lange in dieser Angelegenheit

viel wichtigere Fragen zu lösen sind. Um ein Beispiel hier anzuführen, will ich auf die Löslichkeit des Berliner Blaus hinweisen. Es ist eine allbekannte Thatsache, dafs Berliner Blau in wasserlöslicher Form erhalten werden kann (siehe DAMMER III, 374 u. 377), aber nicht immer erhält man auf die dort angegebene Art lösliches Berliner Blau und meistens ist das, was man für eine Lösung hält, nur ein sehr fein verteilter Niederschlag, der sich in einem Zeitraum von Tagen oder Wochen absetzt. Man findet oft, dafs die blauen Niederschläge bei langem Auswaschen scheinbar in Lösung gehen, aber alle diese Lösungen setzen ab, wenn man sie genügend lange stehen läfst. Ebenso unrichtig ist es, zu behaupten, dafs Berliner Blau in Oxalsäure löslich sei, denn diese Behauptung trifft nicht immer zu, darf also auch nur bedingt ausgesprochen werden. Von 20 auf verschiedene Arten dargestellten Blau lösten sich vier nur scheinbar in Oxalsäure, indem nach ein- bis zweitägigem Stehen sich alles Blau aus der wasserhellen Oxalsäurelösung abgeschieden hatte, während andere nach monatelangem Stehen aus der Oxalsäurelösung sich nicht abschieden. Von dem aus Blausäurerückstand durch Oxydation erhaltenen Blau ist die Unlöslichkeit in Oxalsäure schon längst bekannt. Auf letzteres komme ich übrigens noch besonders zurück.

Wie leicht man sich übrigens auch nach vielen Versuchen täuschen kann, mag folgender Versuch, den ich vor zwei Jahren mehr als zwanzigmal anstellte, und der immer dasselbe Resultat lieferte, illustrieren. Bei der Darstellung von Blausäurerückstand verwendete ich Ferrocyankali und Schwefelsäure in Mengenverhältnissen, dafs Ferrocyankali in geringem Überschufs vorhanden war und so bei der Destillation nicht vollständig zur Zersetzung gelangte. Dabei fand ich die merkwürdige Thatsache, dafs das in Lösung restierende Ferrocyankali durch Ferrisalze in eine purpurrote Lösung verwandelt wurde, durch Ferrosalze farblos blieb und beim Stehen an der Luft dieselbe rote Färbung annahm. Durch langes Stehenlassen, schneller nach kurzem Erhitzen, erhielt ich aus dieser Lösung einen flockigen rotvioletten Niederschlag, der sich nach dem Trocknen mit derselben roten Farbe in Oxalsäure löste, sich aber längstens nach zweitägigem Stehen wieder aus der Lösung abschied. Ich konnte diesen Körper leider nicht rein erhalten, da er sich wegen seiner ungeheuren Feinheit auf dem Filter nicht sammeln liefs und beim Auswaschen mit Wasser durch Dekantieren in Lösung ging, bevor alles Kaliumsulfat aus der Mutterlauge entfernt war. Wichtigere

Arbeiten veranlafsten mich damals, die Sache einstweilen auf sich beruhen zu lassen, bis ich vor kurzer Zeit behufs eines Vortrages diesen Körper zur Demonstration anfertigen wollte und zu meinem Erstaunen fand, dafs ich ihn absolut nicht mehr erhalten konnte, wie ich die Versuchsbedingungen auch einrichtete. Was daran schuld ist, kann ich mir vorderhand nicht erklären, ich vermute jedoch, dafs ich zu den ersten Versuchen ein Ferrocyankali verwendet hatte, das durch irgend eine geringe Verunreinigung zu genanntem roten Körper Veranlassung gab. Es wäre mir sehr interessant, zu wissen, ob diese eigentümliche Erscheinung auch schon anderweitig angetroffen wurde oder nicht.

Berliner Grün.

Die Untersuchung des Berliner Grüns hatte mehr Erfolg. Es giebt wohl kaum einen Körper, für den so viele Formeln aufgestellt wurden, als für diesen. So hat WILLIAMSON[1] die Formel $Fe_5(CN)_7$, PELOUZE[2] $Fe_3(CN)_4$, ROSCOE und SCHORLEMMER[3] $Fe_9(CN)_{24}$, KEKULÉ[4] $Fe_{13}(CN)_{36}$ und ERLENMEYER[5] $Fe_{11}(CN)_{36}$ angegeben und man ist im allgemeinen der Ansicht gewesen, dafs Berliner Grün ein Körper sei, der eine Art Doppelsalz sei von Ferriferrocyanid und Ferriferricyanid. ERLENMEYER hält es für ein Ferroferrisalz der Ferricyanwasserstoffsäure. Diese Ansichten stützen sich zumeist auf die von WILLIAMSON und PELOUZE gelieferten Resultate und ferner auf die Zersetzung des Berliner Grüns durch Alkalien, wobei Ferro- und Ferricyanalkali neben Ferrihydroxyd entstehen.

Eine unglücklichere Reaktion als letztere hätte man aber in der That nicht finden können. Ich habe bei meinen Versuchen die Erfahrung gemacht, dafs bei der Zersetzung von Ferricyaniden durch Alkalien immer eine Neigung des Ferricyanrestes zu erkennen ist, in den Ferrocyanrest überzugehen, was vielleicht auf die reduzierende Wirkung von intermediär gebildetem Cyanalkali zurückzuführen ist. So erhält man z. B. aus Ferricyankupfer und Alkali bei der Zersetzung sowohl Ferri- als auch Ferrocyanalkali; ja noch auffallender ist die Thatsache, dafs Ferricyankupfer in Wasser aufgeschlämmt im Laufe einiger Monate fast vollständig in Ferrocyankupfer sich

---

[1] WILLIAMSON, *Lieb. Ann.* 57, 232.
[2] PELOUZE, *Ann. Chim. Phys.* 62, 69.
[3] ROSCOE und SCHORLEMMER (1889), II. 542.
[4] KEKULÉ, *Lehrb. d. org. Chem.* 1, 332.
[5] ERLENMEYER, siehe DAMMER (1893), III. 378.

umsetzt. Bei der Zersetzung von Ferricyanblei mit Natriumkarbonat entsteht ebenfalls nebenbei Ferrocyannatrium; beim Kochen von Ferricyankali mit Kaliumhydroxyd bildet sich Ferrocyankali, und so liefsen sich noch mehr Beispiele anführen, welche beweisen, dafs die Zersetzungsprodukte der Ferricyanide durch Alkalien einen Schlufs auf ihre Konstitution nicht zulassen.

Schon Williamson, der durch Oxydation seines nach ihm benannten Violetts einen grünen Körper erhielt, vermutete, dafs dieser grüne Körper identisch sei mit dem von Pelouze aus Ferricyankali und Chlor dargestellten Grün. In der That ist es auch so. Denn man erhält durch Oxydation aller Eisencyanide Berliner Grün, welches das höchste Oxydationsprodukt zu sein scheint. Sogar Berliner Blau läfst sich durch mäfsig konz. Salpetersäure in Grün überführen. In nachstehendem sollen einige Entstehungsarten des Berliner Grüns angegeben und die entsprechenden Analysenresultate kurz angeführt werden.

Die folgenden Präparate wurden nach ihrer Darstellung alle mit Salzsäure ausgekocht und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. In eine 5%ige Lösung von Ferricyankali wurde Chlor bis zur Sättigung eingeleitet und dann die Lösung zum Sieden erhitzt. Das so entstehende Grün ist von heller Farbe und geht beim Erhitzen auf 150° C. in ein sehr schönes violettblaues Berliner Blau über. Letzteres zeichnet sich von dem gewöhnlichen Berliner Blau besonders dadurch aus, dafs es keinen Kupferglanz besitzt. In seiner Farbennuance stimmt es fast vollkommen mit dem Williamsonschen Violett überein. Dieses wie die folgenden Berliner Grün verglimmen schon bei 200° C.

2. 3 g Ferricyankali, in 60 g Wasser gelöst, wurden mit 5,5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gekocht. Das so entstandene Grün ist dunkler als das vorige und liefert beim Erhitzen auf 150° C. ein entsprechend dunkleres Berliner Blau.

3. Blausäurerückstand wurde durch Kochen mit 5%iger Salpetersäure in Grün verwandelt. Es stellt ein dunkelgrünes Pulver dar.

4. Blausäurerückstand in Wasser aufgeschlämmt wurde durch Chlor oxydiert und so in Grün verwandelt.

5. Ferricyankali wurde mit 10%iger Schwefelsäure gekocht und sofort nach Bildung eines grünen Niederschlages in kaltes Wasser gegossen. Letzteres ist deshalb nötig, da sich das so gebildete Grün sehr leicht in Berliner Blau verwandelt.

6. Es wurde eine möglichst konz. Lösung von sogenanntem Ferriferricyanid dargestellt durch Versetzung von Ferrisulfat mit Bleiferricyanid. Diese bekannte braune Lösung setzt bei längerem Stehen einen grünen Niederschlag ab. Auf diese Art erhält man meistens ein sehr schönes helles Grün.

7. Ein aus Ferrosulfat und Ferrocyankali erhaltener Niederschlag wurde mit Salpetersäure oxydiert, bis er grün geworden war.

8. Eine Mischung von 2,4 g Berliner Blau und 3,1 g Blausäurerückstand, die ich zu einem anderen Versuche dargestellt hatte, wurde mit 10 %iger Salpetersäure oxydiert.

9. Ferricyankali und Ferrisalze geben in konz. Lösung nach kurzem Stehen einen grünen Niederschlag.

Die so dargestellten Grün lieferten folgende Analysenresultate:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Fe =	36.17	29.05	37.67	31.97	37.04	34.32	37.15	37.82	29.27
Cy =	46.75	37.15	49.89	42.21	48.32	44.98	48.08	47.90	37.94
H_2O =	17.00	31.09	11.39	23.32	13.42	20.51	13.83	12.87	31.60
K =	1.53	1.58	1.57	1.64	0.46	—	0.59	0.73	0.98

Die hier angegebenen Prozentzahlen sind immer das Mittel aus drei Analysen. Die Analyse selbst wurde wie folgt ausgeführt: Der Kohlenstoff wurde durch Verbrennung in Kupferoxyd bestimmt und daraus das Cyan berechnet. Der Wassergehalt wurde bei der Verbrennung ermittelt. Das Eisen und Kalium, welch letzteres nur als Verunreinigung betrachtet werden kann, wurde nach Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure auf die gewöhnliche Art als Eisenoxyd und Kaliumsulfat zur Wägung gebracht. Das Trocknen im Vakuum setzte ich so lange fort, bis ein anscheinend lufttrockenes Präparat vorlag, das zum Wägen geeignet war. Ein Trocknen bis zur Gewichtskonstanz unterliefs ich, da ich dadurch einer zu weit gehenden Zersetzung vorbeugen wollte. Rechnet man die aus der Analyse erhaltenen Zahlen auf kalifreie und wasserfreie Substanz um, so dafs man die Verhältniszahlen von Eisen und Cyan bilden kann, erhält man folgende Prozentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Fe =	43.60	43.17	43.02	43.04	43.00	43.28	43.64	43.77	43.41
Cy =	56.36	56.31	56.97	56.96	56.12	56.72	56.48	55.88	56.27

Berechnet man die von PELOUZE und WILLIAMSON gefundenen Prozentzahlen ebenso auf wasserfreie Substanz, so ergeben sich folgende Zahlen:

	PELOUZE	WILLIAMSON
Fe =	44.68	43.00
Cy =	55.31	58.46

Daraus stellte PELOUZE die Formel Fe_3Cy_8 und WILLIAMSON die Formel Fe_5Cy_{14} auf.

Allein wie bedeutungslos sowohl diese beiden Formeln als die von Roscoe, Kekulé und Erlenmeyer angegebenen Formeln sind, sieht man sofort aus folgender Betrachtung: Berechnet man z. B. aus den oben unter Nr. 1 angegebenen Prozentzahlen eine Formel, so erhält man auf 1 Eisen 2.77 Cyan, also annähernd der Formel $FeCy_3$. Dieses Verhältnis der Atomzahlen wird natürlich nicht gestört, wenn man dasselbe mit 2, 3, 4 etc. multipliziert, d. h. man erhält dann die Verhältniszahlen:

1 : 2.77	5 : 13.85	9 : 24.93
2 : 5.54	6 : 16.62	11 : 30.47
3 : 8.31	7 : 19.39	13 : 36.01
4 : 11.08	8 : 22.16	

Ganz ähnliche Zahlen berechnen sich auch aus den übrigen oben angegebenen Analysenresultaten. Aus diesen Atomverhältniszahlen sieht man sofort, daſs die oben genannten Autoren mit ihren Formeln einer so gut Recht hat als der andere. Denn

das Verhältnis von:	stimmt annähernd auf die Formel:
3 : 8.31	Fe_3Cy_8 von Pelouze,
5 : 13.85	Fe_5Cy_{14} von Williamson,
9 : 24.93	Fe_9Cy_{24} von Roscoe;
das Verhältnis von:	stimmt auf die Formel,
13 : 36.01	$Fe_{13}Cy_{36}$ von Kekulé,

nur das Verhältnis 11 : 30.47 stimmt mit der Formel $Fe_{11}Cy_{36}$ von Erlenmeyer gar nicht. Bei der Wahl, aus den 11 angegebenen Verhältniszahlen die für eine Formel richtigste zu finden, dürfte schwierig sein, und mehr als eine Formel läſst sich eben doch nicht aufstellen.

Dieses Miſsverhältnis aufzuklären, schien mir anfangs schwer, allein der Umstand, daſs Berliner Grün sich nicht weiter oxydieren läſst, ohne zu zerfallen, ferner daſs sich Berliner Grün aus dem sogenannten Ferriferricyanid bildete, und das sich aus den Analysen berechnende Verhältnis von Eisen und Cyan, das immer annähernd 1 : 3 ist, weisen direkt darauf hin, daſs Berliner Grün nichts anderes ist, als Ferriferricyanid. Der Beweis hierfür läſst sich nur durch besser stimmende Analysenresultate erbringen, als die oben von mir gefundenen und die von Pelouze angegebenen. Das Resultat Williamsons stimmt mit meiner Ansicht fast vollkommen überein, denn Fe_5Cy_{14} und Fe_5Cy_{15} (oder $FeCy_3 = Fe_2Cy_6 = \overset{III}{Fe}\overset{III}{Fe}Cy_6$) kommen sich

sehr nahe, und wenn man die von WILLIAMSON gefundenen, oben angegebenen Zahlen durch die betreffenden Atomgewichte dividiert, so erhält man die Verhältniszahlen 76.8 : 224.8 oder 1 : 2.93.

Was ist nun schuld, dafs man bei noch so genauer und vorsichtiger Darstellungsweise des Berliner Grüns keine besser auf die Formel $FeFeCy_6$ stimmenden Analysenresultate gefunden hat? Da man die Eigenschaften des Berliner Grüns kennt, ist es eigentlich sehr zu verwundern, dafs nicht schon längst die Ursache der schlechten Resultate gefunden wurde.

Beim Erwärmen, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur, giebt Berliner Grün Cyan ab und geht teilweise in Berliner Blau über. Dieser Gehalt an Berliner Blau drückt den Cyangehalt mehr oder weniger herunter, ohne dafs man an der grünen Farbe des Präparats eine Veränderung wahrnehmen könnte. PELOUZE wufste, dafs nach seiner Darstellungsweise nebenbei Berliner Blau entstand und suchte letzteres durch Kochen mit konz. Salzsäure zu entfernen, da Berliner Grün gegen Salzsäure ziemlich unempfindlich ist, während Berliner Blau fast vollkommen zerstört wird. Allein beim Auswaschen und Trocknen bildet sich wieder Berliner Blau, wenn man nicht sehr subtil arbeitet. Aber nicht nur beim Trocknen allein, sondern auch unter Einwirkung des Lichtes bildet sich Berliner Blau.

Um also einen Beweis für die quantitative Zusammensetzung des Berliner Grüns liefern zu können, mufs das Trocknen vermieden werden und die Einwirkung des Lichtes ausgeschlossen werden. Ich modifizierte daher die von PELOUZE angegebene Darstellungsweise: An einem vor Tageslicht geschützten Orte leitete ich Chlor in eine Lösung von Ferricyankali bis zur Sättigung. Die Lösung erhitzte ich unter fortwährendem Einleiten von Chlor zum Sieden und liefs dann erkalten, ebenfalls unter Chloreinleiten. Auf diese Art ist eine Reduktion des gebildeten Grüns in Blau ausgeschlossen. PELOUZE kochte das Chlor vollkommen weg, wobei sich das Grün zum grofsen Teil durch die kochende Flüssigkeit zersetzte. Das so erhaltene Grün wusch ich bei Lichtabschlufs bis zur völligen Entfernung des Chlors mit kaltem Wasser aus. Von der in Wasser aufgeschlämmten Substanz nahm ich eine ungewogene Menge zur Analyse, die ich nach der von FRESENIUS angegebenen Methode ausführte. Die Substanz wurde mit Silbernitratlösung bei gelinder Wärme zersetzt, wobei Cyansilber entsteht und Eisen in Lösung geht. Das erhaltene Cyansilber wurde in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und aus dem so erhaltenen Silber

das Cyan berechnet. Das in Lösung gegangene Eisen wurde nach Entfernung des überschüssigen Silbernitrats mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. Ich gebe hier die Resultate dreier Analysen kurz an:

	1.	2.	3.		
Fe =	42.51	41.91	42.31	41.79	theoretisch berechnet auf
Cy =	57.48	58.05	57.69	58.21	die Formel $FeFeCy_6$.

Diese Zahlen stimmen mit der Theorie so gut überein, als man von einer amorphen Substanz bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung verlangen kann, und der quantitativen Zusammensetzung nach wäre der Beweis geliefert, daſs Berliner Grün Ferriferricyanid ist.

Man hat bis jetzt jenen rotbraunen Körper, der beim Mischen von Ferrisalzen und Ferricyankali entsteht, für Ferriferricyanid gehalten. Nach den von mir gefundenen Resultaten ist diese Möglichkeit auch nicht ausgeschlossen. Ein Beweis wird sich hierfür allerdings nicht erbringen lassen, solange man diesen braunen Körper nicht rein darstellen kann. Möglicherweise ist der braune Körper die lösliche Modifikation des grünen, die beim Stehen in die unlösliche Modifikation, das Grün, übergeht.

Vollständig unhaltbar ist jedenfalls die Ansicht, wie sie von KEKULÉ und ERLENMEYER ausgesprochen wurde.[1] KEKULÉS Formel $3FeCy_2.5Fe_2Cy_6$ stimmt allerdings auf die Zahlen, welche die Analyse des unreinen Berliner Grüns liefert, wie aus obigem ersichtlich, während ERLENMEYERS Formel $\overset{II}{Fe_3}\overset{VI}{Fe_2}(FeCy_6)_6$ bedeutend mehr Cyan beanspruchen würde, als thatsächlich in der Verbindung enthalten ist, aber ganz abgesehen von den quantitativen Verhältnissen läſst sich diese Ansicht mit der Theorie nicht vereinbaren. Wenn man bedenkt, daſs Ferricyankali ein anerkanntes Ferrisalz ist, so ist es nicht möglich zu erklären, wie dieses Ferrisalz durch Chlor, ein so heftiges Oxydationsmittel, teilweise reduziert werden soll. Bei Anwesenheit von überschüssigem Chlor dem in der Verbindung enthaltenen Cyan diese reduzierende Wirkung zuzuschreiben, geht doch kaum an, da man ja sonst Ferrocyankali ebenfalls nicht vollständig in Ferricyankali durch Chlor umwandeln könnte.

Ein Grund zu der Annahme, daſs die auf verschiedenem Wege dargestellten Berliner Grün verschiedene Körper seien, ist kaum

---

[1] DAMMER (1893) 3, 378.

vorhanden, da alle diese grünen Körper dieselben Eigenschaften besitzen. Man hat ja auch bis jetzt das auf verschiedene Weise dargestellte Berliner Blau für ein und denselben Körper gehalten, obwohl sich hier Verschiedenheiten finden lassen.

LEFORTS[1] Angabe über lösliches Berliner Grün beruht jedenfalls auf einem Irrtum, da ich durch Behandeln von Eisenoxyduloxyd mit wässeriger Blausäure keine Lösung erhalten konnte, abgesehen davon, dafs nach obigen Auseinandersetzungen Berliner Grün auf diese Weise kaum entstehen kann. Man erhält nach LEFORTS Angabe wohl einen grünen Körper, allein derselbe ist nichts anderes als eine Mischung, die von gebildetem Berliner Blau und Eisenhydroxyd grün gefärbt erscheint.

WILLIAMSONS Violett.[2]

Das nach seinem Darsteller benannte WILLIAMSONsche Violett hielt man auf Grund der Untersuchungen WILLIAMSONS für Ferrikaliumferrocyanid: $K\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}Cy_6$. Ich will nun hier zunächst an der Hand der WILLIAMSONschen Beschreibung dieses Körpers den letzteren in Darstellung, Eigenschaften und quantitativer Zusammensetzung näher beleuchten.

Durch Oxydation des Blausäurerückstandes (Ferrokaliumferrocyanid: $K_2\overset{II}{Fe}\overset{II}{Fe}Cy_6$) entsteht ein blauer Körper, den GMELIN für Berliner Blau hielt, den WILLIAMSON als Ferrikaliumferrocyanid bezeichnet. WILLIAMSON stellte diesen Körper durch Oxydation von Blausäurerückstand mit verdünnter Salpetersäure dar und behauptete, dafs auch durch andere Oxydationsmittel derselbe Körper entstehe. Allein WILLIAMSON hat jedenfalls keine genügenden Beobachtungen in dieser Beziehung gemacht; denn durch Oxydation mit Chlor, Brom oder Ferrisalze erhält man ganz andere Oxydationsprodukte.

Oxydiert man den Blausäurerückstand mit Chlor oder Brom, so erhält man das Violett nicht rein, sondern eine Mischung desselben mit Berliner Grün, welche eine schmutziggrüne Farbe besitzt und bei anhaltender Oxydation in Berliner Grün übergeht. Es entsteht wohl das Violett, allein dieses wird eben, bevor alles $K_2FeFeCy_6$ in Violett verwandelt ist, schon teilweise weiter oxydiert.

---

[1] *Jahresbericht* (VIEWEG & SOHN) (1869) 267.
[2] *Lieb. Ann.* 57, 232.

Oxydiert man mit Ferrisalzen, so erhält man violette Körper, die weniger Kali enthalten, als der Formel $KFeFeCy_6$ entspricht.

Nur durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhält man ein schönes Violett, wenn man genau nach WILLIAMSONS Vorschrift arbeitet. Aber ob dieses Violett der Formel $KFeFeCy_6$ entspricht, ist sehr fraglich, wenn es auch annähernd diese quantitative Zusammensetzung aufweist. Letztere beruht mehr auf Zufälligkeit und wird sehr leicht gestört, wenn zur Darstellung etwas zu viel Salpetersäure verwendet wurde, was leicht der Fall ist, da man mit überschüssiger Salpetersäure arbeiten mufs. Ferner läfst sich niemals der Punkt konstatieren, bei welchem alles $K_2FeFeCy_6$ in Violett übergegangen ist. Entweder enthält der violette Körper noch unverändertes $K_2FeFeCy_6$ oder dies ist schon in geringen Mengen höher oxydiert, ohne dafs man an der Farbe des Präparates etwas sehen kann, wie bei der Oxydation mit Chlor. Auch ist die Möglichkeit vorhanden, dafs in dem Violett sowohl Blausäurerückstand als Berliner Grün zu gleicher Zeit enthalten ist, ohne dafs man dafür einen Nachweis liefern könnte. WILLIAMSON giebt zwar eine Reaktion an, mit deren Hilfe man den Punkt bestimmen kann, bei welchem die Oxydation gerade weit genug vorgeschritten ist. Er läfst eine Probe des Violetts mit Alkali zersetzen und glaubt aus den Zersetzungsprodukten einen Schlufs auf die Reinheit seines Präparates machen zu können. Entsteht dabei neben Ferrocyankali auch Ferricyankali, so ist schon zu weit oxydiert, entsteht aber Ferrohydroxyd, so mufs noch weiter oxydiert werden. Allein darin täuschte sich WILLIAMSON. Die Alkalizersetzung ist beim Violett noch komplizierter als beim Berliner Grün und man kann sich auf die Zersetzungsprodukte nicht verlassen. Wie verwickelt diese Reaktion verläuft, mag folgende kurze Betrachtung zeigen.

Wenn man das WILLIAMSONsche Violett mit Kaliumhydroxyd- oder Kaliumkarbonatlösung erwärmt, so treten folgende Reaktionen ein, die sich in den meisten Fällen sehr leicht nachweisen lassen:

1. $KFeFeCy_6 + 3KOH = Fe(OH)_3 + K_4FeCy_6$,
2. $KFeFeCy_6 + K_4FeCy_6 = K_2FeFeCy_6 + K_3FeCy_6$,
3. $K_2FeFeCy_6 + K_3FeCy_6 = KFeFeCy_6 + K_4FeCy_6$,
4. $K_2FeFeCy_6 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_4FeCy_6$.

Die Reaktion 2 geht in verdünnter Lösung leichter von statten als die Reaktion 3, und infolgedessen läfst sich in den Zersetzungsprodukten immer Ferrohydroxyd und Ferricyankali nachweisen. Es kann auch noch ein komplizierterer Fall eintreten, wenn in der er-

haltenen violetten Substanz neben unverändertem Blausäurerückstand Berliner Grün enthalten ist; kurz gesagt, man findet bei näherer Untersuchung dieser etwas verwickelten Verhältnisse, dafs die Alkalizersetzung auch beim Violett wertlos ist. Die einzige Methode, Blausäurerückstand in Violett zu verwandeln, ohne befürchten zu müssen, dafs die Oxydation zu weit oder nicht genügend weit vor sich geht, ist jedenfals die Oxydation mit Ferrisalzen. Wenn man Blausäurerückstand mit Ferrisalzlösungen erwärmt, so wird er in Violett verwandelt, während das zugesetzte Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird. In der Wärme ist dieser Vorgang ein vollständiger, bei gewöhnlicher Temperatur geht er nur langsam und unvollständig vor sich. Giefst man die entstandene Ferrosalzlösung vom Niederschlag ab, wäscht denselben mit Wasser durch Dekantieren und setzt abermals Ferrisalz zu, so erkennt man daran, dafs dieses nicht mehr reduziert wird, sehr leicht, ob der Niederschlag vollständig oxydiert ist oder nicht. Tritt keine merkliche Reduktion mehr ein, so hat man wohl das Recht, anzunehmen, dafs der Blausäurerückstand vollständig oxydiert ist. Ferrisalze haben jedenfalls nicht die nötige Oxydationskraft, um das Violett weiter in Grün zu verwandeln, ich habe wenigstens eine Beobachtung in dieser Beziehung bei meinen zahlreichen Versuchen nicht machen können. Jedenfalls darf die Oxydation mit Ferrisalzen nur bei mäfsiger Wärme vorgenommen werden, denn bei der Siedetemperatur wird das gebildete Violett durch Ferrisalze langsam zerstört, wobei wieder Ferrosalz entsteht.

Hat man auf diese Weise ein Violett dargestellt, so findet man, dafs dasselbe bei weitem nicht dem hohen Kaligehalt entspricht, den die Formel $KFeFeCy_6$ verlangt. Es mögen hier einige Darstellungsweisen und die dadurch bewirkte quantitative Zusammensetzung angegeben werden. Der Kürze halber beschränke ich mich hier auf die Analysenzahlen, die auf wasserfreie Substanz umgerechnet sind, und gebe von jedem Körper nur das Mittel aus drei Analysen an.

Die in folgendem angegebenen Violette wurden nach der Darstellung mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. Blausäurerückstand wurde nach der Angabe Williamsons mit verdünnter Salpetersäure oxydiert.

2. Dieses Violett erhitzte ich 4 Stunden lang mit 10% Salzsäure, um daraus zu sehen, in welchem Verhältnis Eisen und Kali im Rückstand bleiben. Eine äufsere Veränderung des Violetts tritt dabei nicht ein.

3. Blausäurerückstand wurde mit Ferrisulfatlösung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei jedenfalls eine vollständige Oxydation nicht stattfindet.

4. Blausäurerückstand wurde 10 Stunden lang mit verdünnter Ferrisulfatlösung erwärmt, wobei eine völlige Oxydation nicht erwiesen war.

5. Blausäurerückstand wurde mit Ferrisulfatlösung erwärmt, das gebildete Ferrosulfat abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und mit Ferrisulfat weiter behandelt, bis eine merkliche Reduktion nicht mehr stattfand.

6. Das unter 5. eben beschriebene Violett wurde noch drei Tage lang mit Ferrisulfatlösung weiterbehandelt, um zu konstatieren, ob der Kaligehalt des Violetts dadurch noch weiter abnimmt, was aber unter den genannten Bedingungen wenig oder gar nicht der Fall zu sein scheint.

Die Analyse dieser violetten Körper ergab folgende Resultate in Prozentzahlen ausgedrückt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	$KFeFeCy_6$
K =	11.68	8.29	9.77	7.79	6.95	6.72	12.70
Fe =	37.78	40.10	38.78	40.84	40.88	40.74	36.48
Cy =	50.53	51.72	51.43	51.37	52.54	52.36	50.82

Aus 1 ist ersichtlich, daſs nach WILLIAMSONS Darstellung der Kaligehalt zur Theorie auf ein Prozent nicht stimmt. Mehrere Versuche lieferten dasselbe Resultat, man erhält leichter kaliärmere Präparate. WILLIAMSON hat übrigens selbst etwas zu wenig Kalium gefunden und glaubte das seiner mangelhaften Analysenmethode zuschreiben zu müssen.

Aus 2 ist ersichtlich, daſs dem Violett durch Salzsäure verhältnismäſsig viel Kali, also mehr Kali als Eisen entzogen wird. Ähnlich verhält sich das Violett gegen Oxalsäurelösung. Violett 3 mit 5 % Oxalsäure mehrere Stunden lang erhitzt verlor etwa ein Prozent Kali.

Vor dem Behandeln mit Oxalsäure ergab die Analyse
9.77 % K; 38.78 % Fe; 51.43 % Cy.
Nach dem Behandeln mit Oxalsäure ergab die Analyse
8.71 % K; 39.51 % Fe; 51.94 % Cy.

Als besonders charakteristisch für das Violett gegenüber dem Berliner Blau bezeichnete WILLIAMSON den Mangel an Kupferglanz, die grüne Farbe des in Wasser aufgeschlämmten Körpers im durchfallenden Lichte, die Unlöslichkeit in Oxalsäure und die helle Farbe. Diese Eigenschaften sind aber durchaus nicht charakteristisch für das Violett, da es auch Berliner Blau mit denselben Eigenschaften giebt.

Je nach der Darstellung erhält man Violett mit viel oder wenig Kupferglanz, ganz frei davon ist es nicht, wenn man das frisch aus Blausäurerückstand und Salpetersäure dargestellte Violett ohne durch-

zurühren im Vakuum trocknen läfst. Dagegen zeigt es diese Erscheinung sehr auffallend, wenn man den Blausäurerückstand mit überschüssigem Ferricyankali oxydiert hat. Das aus Berliner Grün dargestellte Berliner Blau hat ebensowenig Kupferglanz, als das nach WILLIAMSONS Vorschrift dargestellte Violett.

Die grüne Farbe, welche das WILLIAMSONsche Violett im durchfallenden Lichte zeigt, findet sich auch bei dem oben unter 4 und 6 beschriebenen Berliner Blau und bei anderen.

Ebenso unlöslich in Oxalsäure als das WILLIAMSONsche Violett sind die aus Berliner Grün dargestellten Berliner Blau.

Das oben unter 4 beschriebene Berliner Blau ist unter Umständen heller als das WILLIAMSONsche Violett. Dieses Blau widerlegt auch die Ansicht WILLIAMSONS, dafs die kalireichsten Berliner Blau am hellsten, die kalifreien am dunkelsten seien, denn es ist trotz seiner sehr schönen hellen Farbe vollkommen kalifrei.

Aus den kurzen Angaben über Eigenschaften, Zusammensetzung und Darstellung, die ich durch eine gröfsere Anzahl von Versuchen und Analysen noch erweitern könnte, geht schon auf das bestimmteste hervor, dafs das WILLIAMSONsche Violett ein Körper von sehr fraglicher Individualität ist. Ob die Verbindung $K\overset{III}{Fe}\overset{II}{Fe}Cy_6$ mehr oder weniger im WILLIAMSONschen Violett enthalten ist, oder ob dieser Körper überhaupt nicht existiert, also das Violett hauptsächlich aus kalihaltigem Berliner Blau besteht, läfst sich nicht feststellen. Die Behauptung, dafs das WILLIAMSONsche Violett Ferrikaliumferrocyanid sei, gründet sich nur auf die zufällige Zusammensetzung des durch Salpetersäure oxydierten Blausäurerückstandes und auf die theoretische Erwägung, dafs aus Ferrokaliumferrocyanid ein Ferrikaliumferrocyanid entstehen müfste, abgesehen davon, dafs man auch dann nicht entscheiden könnte, ob das Violett Ferrikaliumferrocyanid oder Ferrokaliumferricyanid wäre.

Nachtrag zu den krystallisierten Kupferferrocyaniden.

Aufser den schon beschriebenen Kupferferrocyaniden habe ich auch das Lithiumcupro- und Lithiumcupriferrocyanid dargestellt. Das Lithiumcuproferrocyanid erhält man durch Kochen von Kupfercyanür mit Lithiumferrocyanid in einer Wasserstoffatmosphäre, auf Zusatz von wenig schwefligsaurem Lithium, als farblose sechsseitige Prismen oder als Würfel. Das Lithiumcupriferrocyanid erhält man durch Kochen von alkalifreiem Ferrocyankupfer mit Lithiumferrocyanid als

sehr kleine quadratische rote Blättchen, zuweilen auch als kurze braunrote Nadeln. Es glückt jedoch nicht immer, die Krystalle des Lithiumcupriferrocyanids so grofs zu erhalten, dafs man sie deutlich erkennen kann.

Bei Versuchen, die den Kupferferrocyaniden analogen Ferricyanide darzustellen, erhielt ich das Kaliumcupriferrocyanid. Kocht man Kupfercyanür mit überschüssiger Ferricyankalilösung, so entsteht ein brauner krystallinischer Niederschlag, der hauptsächlich aus $K_2CuFeCy_6$ besteht, und eine Lösung, aus der sich beim Erkalten braunrote quadratische Prismen ausscheiden, dieselbe Form wie beim $Na_2CuFeCy_6$ beschrieben, nur nicht so scharf ausgebildet. Der Vorgang ist jedenfalls folgender:

$$CuCy + 2K_3FeCy_6 = K_2CuFeCy_6 + K_4FeCy_6 + CN.$$

Das Kupfercyanür wird durch das Ferricyankali oxydiert und letzteres zu Ferrocyankali reduziert. Das im Überschufs vorhandene Ferricyankali verhindert die reduzierende Wirkung des gebildeten Ferrocyankaliums.

Durch Kochen von Kupfercyanür mit Natriumferricyanid erhielt ich ebenfalls Natriumcupriferrocyanid.

Durch Kochen von Ferrocyankupfer mit Ferricyankali konnte ich keine krystallisierte Verbindung erhalten.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. März 1895.

Versuche zur Herstellung von reinem Zink.

Von

F. Mylius und O. Fromm.[1]

(Mitteilung aus der Physikal.-techn. Reichsanstalt.)

Mit 7 Figuren im Text.

Das Zink wird, wie die meisten Metalle, in seinen Eigenschaften durch kleine Verunreinigungen stark beeinflufst. Die Beschaffung des reinen Metalls ist daher für das Studium des Elementes wie für andere wissenschaftliche Zwecke ein unabweisbares Bedürfnis.

Über den Weg, auf welchem man zu reinem Zink gelangen kann, haben wir eine Untersuchung angestellt, deren Ergebnis im Folgenden mitgeteilt wird.

Von vornherein war es uns klar, dafs auch im günstigsten Falle auf die Isolierung des wirklich reinen Metalls nicht zu rechnen sei. Dies würde eine absolute Trennung gemischter Stoffe voraussetzen, welche praktisch ebensowenig ausführbar ist, wie eine absolute Messung. Zudem darf man sicher sein, dafs bei der Vielheit der in Betracht kommenden Stoffe sich manche der Erkenntnis entziehen.

Unser Ziel mufste um so bescheidener sein, als wir nicht einmal hoffen durften, gröfsere Mengen von Zink zu isolieren, welches von leicht erkennbaren Verunreinigungen ganz frei ist. Man wird dies ohne weiteres zugeben, wenn man z. B. an den Kochsalzgehalt der Luft denkt, welcher es unmöglich macht, die Natriumlinie aus dem Spektrum der Präparate zu beseitigen.

Die qualitativen chemischen Reaktionen, welche zum Nachweis der Verunreinigungen dienen, können meistens auch zu deren Abscheidung benutzt werden; ausgenommen davon sind aber die rein optischen Merkmale, wie sie uns in den Farbenreaktionen und in den Spektren zur Verfügung stehen. Bei der Schärfe dieser Erkennungsmittel ist es überaus schwierig, einen Stoff zu isolieren, von dessen Einheitlichkeit man überzeugt sein darf. Wir möchten gleichwohl in dieser Mitteilung der Kürze des Ausdrucks

---

[1] An der Untersuchung hat aufser den Verfassern noch Herr Dr. Robert Funk einen wesentlichen Anteil genommen.

wegen dasjenige Zink als „rein“ bezeichnen, in welchem bei Ausschlufs der spektroskopischen Methode keine Verunreinigung nachweisbar ist. Während wir jetzt von den empfindlichsten Mitteln zur Erkenntnis absehen, mufs es einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben zu beurteilen, ob das gedachte Material in noch höherem Sinne den Ausdruck „rein“ verdient.

Erster Teil.

Erkennung und Bestimmung der Verunreinigungen.

Das reine Zinkmetall, dessen Isolierung wir anstreben, ist durch chemische Mittel nicht zerlegbar; weder qualitativ noch quantitativ sind darin Verunreinigungen zu bestimmen. Von dieser Forderung ist das Zink des Handels weit entfernt. Auch diejenigen Präparate, welche zu wissenschaftlichen Zwecken hergestellt und von renommierten Firmen unter der Bezeichnung „purissimum“ oder „absolut chemisch rein“ abgegeben werden, enthalten leicht nachweisbare Mengen fremder Metalle. Zum Teil erklärt sich dies aus dem Umstande, dafs man in der Technik vor allen Dingen bestrebt ist das Arsen zu beseitigen, und den übrigen Verunreinigungen weniger Gewicht beilegt. Man darf wohl annehmen, dafs ein Kilogramm des für die gerichtliche Analyse brauchbaren Zinks weniger als ein Milligramm Arsen enthält.

Wenn man von einigen selteneren Metallen absieht, welche bisweilen spurenweis im Zink enthalten sind, kommen als metallische Verunreinigungen des Handelszinks nur in Betracht: Eisen, Blei und Kadmium.[1]

Zum Nachweise derselben in reineren Zinksorten bedarf es immerhin einiger Umsicht. Die Erkennung des Eisens macht am wenigsten Mühe; die bekannte Rhodanreaktion ist von aufserordentlicher Schärfe; sie wird durch die Gegenwart von Zinksalzen kaum beeinflufst. Man hat jedoch zu berücksichtigen, dafs das Eisen in den Zinklösungen meist als Oxydul enthalten ist, also der Oxydation bedarf, und dafs die Gegenwart der Salpetersäure nach Möglichkeit zu vermeiden ist. Die Oxydation wird am besten mit Hilfe von Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkt. Im übrigen ist die Empfindlichkeit der Reaktion sehr von der Reinheit und dem gegenseitigen

---

[1] Eliot und Storer, *Memoirs of the American Academy of Arts a. Sciences.* New Ser. (1860) VIII, S. 57.

Verhältnis der Reagentien abhängig. Wenn man die Regeln befolgt, welche die neueren speziellen Untersuchungen über diesen Gegenstand[1] ergeben haben, so vermag man das Eisen noch in millionenfacher Verdünnung im Zink nachzuweisen. Zur Erkennung von Blei und Kadmium dagegen sind die gebräuchlichen Mittel nicht ausreichend.

Bei der Analyse des Handelszinks[2] pflegt man das Metall in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure aufzulösen, bis noch ein kleiner Rückstand übrig ist; derselbe soll die fremden Metalle enthalten. Diese Trennung, welche für die Handelszinksorten sich gut bewährt hat, ist weniger zweckmäfsig, wenn es sich um die Analyse gereinigten Zinks handelt. Abgesehen davon, dafs bei diesen Präparaten der Auflöseprozefs gewöhnlich sehr zeitraubend ist, bleibt die angestrebte Trennung leicht unvollständig, denn es können nachweisbare Mengen von Blei und Kadmium in die saure Lösung übergehen; bei dem Auswaschen des geringen schwammigen Rückstandes an der Luft wird bisweilen der gröfste Teil durch Oxydation in lösliches Salz übergeführt. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung läfst merkliche Mengen der fremden Metalle übersehen:

Eine Flüssigkeit, welche im Liter 100 g Zinksulfat, 20 g Chlorwasserstoff und 0.1 g Kadmium enthält, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert; erst bei einem Gehalt an 0.2 g Kadmium tritt eine Fällung von Kadmium- und Zinksulfid ein.

Enthält die Mischung an Stelle von Kadmium 0.05 g Blei, so findet ebenfalls keine Fällung statt.

Viel zweckmäfsiger als die Anwendung von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung ist der von uns betretene Weg, die Fällung von Blei und Kadmium durch Zinksulfid vorzunehmen.

Bekanntlich setzt sich frisch gefälltes Zinksulfid mit einer Bleilösung nach folgendem Schema um:

$$PbCl_2 + ZnS = PbS + ZnCl_2.$$

Wenn man daher die unreine neutrale Metalllösung mit einer unzureichenden Menge Schwefelwasserstoffwasser versetzt und erwärmt, so wird eine kleine Menge Zinksulfid gefällt, welches etwa vorhan-

---

[1] Tatlock, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 6, 276 und 352. Laplicque, *Bull. Soc. Chim.* [3] 7, 113. Riban, *Bull. Soc. Chim.* [3] 6, 916 und 7, 199. Mylius und Foerster, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1892, 675. Krüss und Moraht, *Zeitschr. anorg. Chem.* 1892, 399.

[2] Fresenius, *Quant. Analyse* II, 373. Günther, *Zeitschr. anal. Chem.* 1881, 503.

denes Blei zur Abscheidung bringt. Wie das Blei verhält sich auch das Kadmium und überhaupt die Metalle, deren Sulfide weder in Säuren noch in Schwefelammonium löslich sind.

Unser Verfahren stellt sich also als eine fraktionierte Fällung durch Schwefelwasserstoff dar. Der dunkel gefärbte Niederschlag kann durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und in der gebräuchlichen Weise analysiert werden.

Ist die Menge der fremden Metalle so gering, dafs der erste Niederschlag weifs erscheint, so breitet man das Filter auf einem Uhrglase aus und übergiefst es mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Während sich das Zinksulfid löst, kann das zurückbleibende Blei- oder Kadmiumsulfid leicht an seiner charakteristischen Färbung erkannt werden.

0.1 mg Kadmium, sowie 0.1 mg Blei liefsen sich gegenüber 5 g Zink auf diesem Wege gerade noch kenntlich machen; dies gelang ferner sehr gut noch mit 0.05 mg Kupfer. Die entsprechende Sulfatlösung betrug 100 ccm; zu ihrer Fällung dienten 5 ccm gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser. Die obigen Zahlen bedeuten das Verhältnis von

1	Teil	Kadmium	in	50 000	Teilen	Zink
1	„	Blei	„	50 000	„	„
1	„	Kupfer	„	100 000	„	„

Obwohl das angeführte Verfahren einen wesentlichen Fortschritt darstellt, schien es uns noch nicht völlig befriedigend; es litt an dem Übelstande, dafs die Flüssigkeit durch den Zusatz des Schwefelwasserstoffs immerhin ein wenig sauer wurde, und dafs auch das Zinksulfat selbst noch der vollständigen Abscheidung der fremden Sulfide entgegenwirkt. Handelt es sich um etwas gröfsere Mengen von Verunreinigungen, so kann man noch Spuren derselben (namentlich Kadmium) im Filtrate des ersten Niederschlages durch abermalige Fällung mit Schwefelwasserstoff auffinden.

Viel vollständiger erfolgt die Abscheidung der Sulfide, wenn man die saure Reaktion der Mischung ganz vermeidet und die Fällung in ammoniakalischer Lösung vornimmt, ein Verfahren, das übrigens schon Reynolds und Ramsay[1] bei ihrer Atomgewichtsbestimmung mit Erfolg verwertet haben.

Das Mittel zur Erkennung der Verunreinigungen ergiebt hier zugleich die Methode zur quantitativen Bestimmung. Wenn man

---

[1] Reynolds und Ramsay, *Journ. chem. Soc.* 51, 854.

bestrebt ist, den Prozeſs der Auflösung des Metalls wesentlich abzukürzen, nimmt die Analyse des Zinks folgende einfache Form an:

100 g Zink werden im Kolben mit 200 ccm Wasser und allmählich mit der zur Lösung nötigen Menge Salpetersäure übergossen. Die entstandene Lösung wird mit Ammoniak übersättigt, so daſs das anfangs gefällte Zinkhydrat zur Auflösung gelangt.[1] Die Lösung, welche alles Eisen als Oxydhydrat suspendiert enthält, wird mit Wasser zu etwa zwei Litern aufgefüllt und dann unter Umschwenken mit kleinen Portionen einer stark verdünnten Schwefelammoniumlösung so lange versetzt, bis der erneut ausfallende Niederschlag rein weiſs erscheint. Die Mischung wird dann auf etwa 80° erwärmt und nach freiwilliger Klärung filtriert. Das Filtrat muſs auf erneuten Zusatz von Schwefelammonium einen rein weiſsen Niederschlag ergeben, in welchem kein Kadmium mehr nachweisbar ist.[2] Den Niederschlag löst man auf dem Filter in verdünnter Salzsäure, dampft die Lösung mit Schwefelsäure ein und bringt durch passenden Zusatz von Wasser und Alkohol das Bleisulfat zur Abscheidung. Das Filtrat wird durch Erwärmen vom Alkohol befreit und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei man die Säure mit Ammoniak vorsichtig soweit abstumpft, daſs das Kadmium als Sulfid gefällt wird. Um mitgefälltes Zinksulfid zu entfernen, ist es nötig, den Niederschlag nochmals aufzulösen und die Fällung in ähnlicher Weise zu wiederholen. Der Niederschlag wird endlich in Salzsäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und nach gelindem Glühen als Kadmiumsulfat gewogen.

Aus dem sauren Filtrat vom Kadmiumsulfid bringt man nach der Fortschaffung des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation das Eisen durch Fällen mit Ammoniak zur Abscheidung; auch dieser Niederschlag enthält immer Zink, welches man durch eine Wiederholung des Fällungsprozesses beseitigen muſs.

Sind 100 g des Metalls zur Bestimmung der Verunreinigungen nicht genügend, so geht man von entsprechend gröſseren Mengen aus.

Es ist schon angedeutet worden, daſs sich auf diesem Wege auch Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut etc. auffinden lassen.

---

[1] In besonderen Fällen kann es sich empfehlen, sogleich nach der Übersättigung mit Ammoniak zu filtrieren und den hierbei erhaltenen mit dem zweiten Niederschlage gemeinsam zu verarbeiten.

[2] Der Niederschlag kann ziemlich groſse Mengen Kadmium enthalten, ohne daſs er gelb erscheint; die Anwendung der Wärme ist zur Vollendung der Reaktion wesentlich.

Arsen, Phosphor, Silicium werden zwar sehr vollständig als Säureverbindungen des Eisenoxyds gefällt, ihre etwaige Bestimmung würde aber zweckmäſsig in einer besonderen Portion des Metalls nach dem gebräuchlichen Verfahren vorgenommen werden.

Für die Schärfe der Reaktion ist es ziemlich gleichgültig, was für eine Säure ursprünglich mit dem Zink verbunden war; durch den Gehalt der Lösung an Ammoniumsalz wird die Reaktion in günstiger Weise beeinfluſst. Eine ammoniakalische Lösung von Zinksulfat, welche nach unserer Ansicht von den fraglichen Verunreinigungen frei war und welche 40 g metallisches Zink enthielt, wurde mit 0.1 mg Kadmium resp. 0.1 mg Blei versetzt. Der Nachweis dieser Metalle hatte keine besonderen Schwierigkeiten. Die gleiche Menge Quecksilber lieſs sich noch leichter auffinden. Das Gewicht der fremden Metalle verhält sich hier zu dem des Zinks wie 1:400.000.

Nachdem die genannte Zinklösung mit je 1 mg Kadmium, Blei und Quecksilber verunreinigt war, vermochte man die drei fremden Stoffe nach der gemeinsamen Abscheidung voneinander zu trennen und an ihren spezifischen Reaktionen zu erkennen.

Den beschriebenen analytischen Gang haben wir benutzt, um über die Zusammensetzung einiger uns zugänglicher gereinigter Zinksorten Aufschluſs zu erhalten. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle mitgeteilt. Die eingeklammerten Zahlenwerthe sind gewonnen worden durch Benutzung eines elektrolytischen Verfahrens, auf welches wir weiter unten ausführlich zurückkommen werden.

Auf 100.000 Teile Zink wurden gefunden in Gewichtsteilen:

	Blei	Kadmium	Eisen
Zink II von Kahlbaum	72	111	15
Zink I von Kahlbaum	30	58	11
Besonders reines Zink von Kahlbaum (erste Sendung)	5	23	2
Dasselbe (zweite Sendung)	5	16	1.4
Reines Zink von Schuchardt	(10)	(18)	(2)
Zincum purissimum von Trommsdorff	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Merck	11	99	4
Elektrolytisches Zink aus der Technik[1]	58	39	17

[1] Wir verdanken dasselbe der Güte des Herrn Direktor Walther Feld in Hönningen.

Zink, welches wesentlich reiner ist als die hier charakterisierten Präparate, ist offenbar auf dem Handelswege nicht zu erlangen.

Wir haben uns bei dieser Analyse auf die Schwermetalle beschränkt, weil die Leichtmetalle, wenn überhaupt, stets in sehr untergeordneter Menge im Zink enthalten sind.

Die Bestimmung der Leichtmetalle im Zink kann man elektrolytisch in folgender Weise vornehmen:

Man verwendet als Kathode eine 200 ccm fassende Platinschale, in welcher sich Quecksilber befindet, bringt 100 ccm Wasser hinzu und säuert dasselbe mit 1 g Ameisensäure an. Das als Anode dienende Zinkstück wird amalgamiert und gewogen. Die Elektrolyse geht dann in regelmäfsiger Weise vor sich; ist die Anode stabförmig, so kann man bis zu einer Stromstärke von 1.5 Amp. gehen. Da die freie Säure allmählich verschwindet, so kann es später notwendig werden, noch etwas Ameisensäure hinzuzufügen. Zur Aufnahme von 10 g Zink mufs man wenigstens 100 g Quecksilber anwenden. Nach der Unterbrechung des Stromes wird die Anode zurückgewogen, und die Flüssigkeit in der gebräuchlichen Weise analysiert.

1. 35 g Zink II von Kahlbaum wurden nach dieser Methode unter Anwendung von 2 g Ameisensäure in 500 g Quecksilber übergeführt. Die eingedampfte vom Zink zunächst durch den Strom, später durch Schwefelammonium befreite Lösung gab qualitativ eine Reaktion auf Magnesium; seine Menge war jedoch zur quantitativen Bestimmung nicht ausreichend.

2. Eine Legierung von Zink und Magnesium wurde so hergestellt, dafs sie 0.015 % Magnesium enthalten mufste; 5.2 g der Legierung ergaben bei der beschriebenen Form der Analyse 0.0151 % Magnesium.

Zweiter Teil.

Die Herstellung von reinem Zink.

Nachdem es auf die beschriebene Weise gelungen war, die in Betracht kommenden Verunreinigungen neben grofsen Mengen von Zink mit ausreichender Schärfe nachzuweisen und zu bestimmen, konnten wir der Frage nach der Isolierung des reinen Metalls nähertreten.

Auf trockenem Wege ist die Reinigung des Zinks in der Technik zunächst durch Schmelzoperationen versucht worden. Zur Fortschaffung des Arsens dient die Behandlung mit geschmolzenem Salpeter, zur Beseitigung der Schwermetalle das Zusammenschmelzen mit Schwefel. Man hat auf diese Weise die vollständige Reinigung des Zinks bisher aber nicht durchführen können.

Die Destillation ist ein unentbehrliches Hilfsmittel zur Isolierung des Zinks, aber sie kann nur zur Beseitigung der nicht flüchtigen Verunreinigungen, namentlich des Eisens, dienen; Blei und Kadmium sind die steten Begleiter auch des destillierten Metalls. Zu wissenschaftlichen Untersuchungen ist an Stelle von reinem Zink öfters im Vakuum destilliertes Metall verwendet worden; das angewandte Zink enthielt dann aber auch schon vor der Destillation nur sehr wenig von den fremden Metallen. Da in diesen Fällen von einer systematisch durchgeführten fraktionierten Destillation wegen der angewandten kleinen Mengen keine Rede sein konnte, so halten wir es nicht für wahrscheinlich, dafs man häufig ein reines Zink in den Händen gehabt hat. Nach zahlreichen von uns angestellten Versuchen ist es durch wiederholte Destillation möglich, Eisen (Mangan, Platin etc.) mit Sicherheit vom Zink zu trennen, das Destillat enthielt aber immer noch nachweisbare Mengen von Blei und Kadmium.

Bei diesen Versuchen kamen uns vielfach kleine Doppelretorten aus Porzellan (Fig. 1) zu statten, welche die Anwendung des Vakuums erlauben; die Herstellung derselben geschah in vorzüglicher Beschaffenheit von der Berliner Königl. Porzellanmanufaktur.

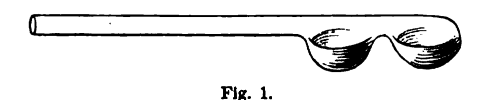


Fig. 1.

Auch der Krystallisationsprozefs kann bei dem Zink zur Fortschaffung von Verunreinigungen führen, wie die folgenden Versuche ergeben:

Geschmolzenes Zink, welches absichtlich mit fremden Metallen verunreinigt war, liefs man in einem hessischen Tiegel langsam unter beständigem Umrühren abkühlen, bis die Masse eine breiartige Beschaffenheit erlangt hatte. Der Krystallbrei wurde sodann möglichst schnell in ein auf etwa 410° erwärmtes gläsernes Trichterrohr übergeführt, mit Hilfe dessen die Mutterlauge von den Krystallen abfiltriert werden konnte; eine Wasserstrahlluftpumpe diente zur Beschleunigung der Filtration; der kleine Apparat, dessen wir uns bedient haben, wird durch die nebenstehende Zeichnung (Fig. 2) verständlich. Die Krystallmasse, auf dem Filter mit einem Pistill zusammengedrückt, erschien stark porös. Eine vielfache Wieder-

holung des Prozesses mit den jedesmal gewonnenen Krystallen ergab folgenden Reinigungsprozefs.

A. Blei.

	Bleigehalt		Bleigehalt
Ausgangsmaterial	0.67 °/₀	III. Krystallisation	0.19 °/₀
I. Mutterlauge	0.90 „	IV. „	0.13 „
I. Krystallisation	0.47 „	V. „	0.09 „
II. „	0.23 „	VI. „	0.02 „

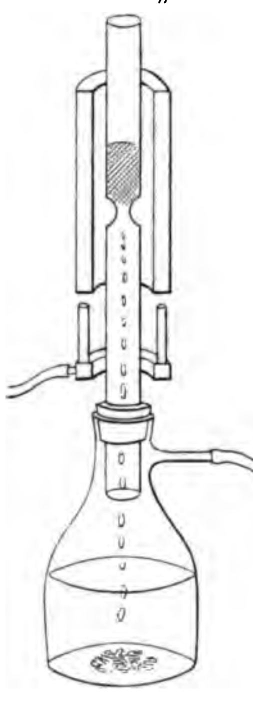


Fig. 2.

Bei diesem Prozefs schmolz allerdings das Material ungeheuer zusammen, da die Mutterlauge mindestens ebensoviel betrug, als die jedesmal gewonnene Krystallmasse. Man erkennt aber, dafs der Fortschritt in der Reinigung ein stetiger ist und dafs es möglich sein würde, dieselbe unbegrenzt weiterzutreiben.

Durch unsere Versuche ist es wahrscheinlich gemacht, dafs die aus dem Schmelzflufs sich abscheidenden Zinkkrystalle frei von Blei sind.

B. Kadmium. Das Ergebnis der Versuche ist analog dem für das Blei erhaltenen. Auch das Kadmium ist durch den Krystallisationsprozefs zu eliminieren, da es in die Mutterlauge übergeht, und die bei der Abkühlung auftretenden Zinkkrystalle sind frei von Kadmium.

	Kadmiumgehalt		Kadmiumgehalt
Ausgangsmaterial	1.27 °/₀	II. Krystallisation	0.65 °/₀
I. Mutterlauge	1.7 „	III. „	0.54 „
I. Krystallisation	0.83 „	IV. „	0.36 „

Man vermag die reinen Zinkkrystalle aber nicht in rationeller Weise zu isolieren, da es an einem Mittel zum Auswaschen der Mutterlauge fehlt. Die Methode ist daher zur praktischen Anwendung nicht geeignet.

C. Eisen. Dasselbe verhält sich ganz anders. Hier fanden wir, dafs die aus dem Schmelzflufs des unreinen Zinks auftretenden Krystalle stark eisenhaltig sind und dafs der Eisengehalt sich um so mehr erhöht, je öfter das Material umkrystallisiert wird. Ohne

Zweifel würde man auf diese Weise zu einer definierten, hoch schmelzenden Eisenverbindung des Zinks gelangen können;[1] unsere Versuche nach dieser Richtung sind unvollständig geblieben. Wir fanden:

	Eisengehalt		Eisengehalt
Ausgangsmaterial	0.92 %	I. Krystallisation	1.34 %
I. Mutterlauge	0.14 „	II. „	3.2 „

Aus unseren Versuchen geht hervor, daſs der Krystallisationsprozeſs bei dem Zink die entgegengesetzte Wirkung hat als die Destillation, insofern bei dem ersteren die flüchtigen Metalle entfernt werden, während das Eisen bei dem Zink verbleibt.

Mehr Aussicht auf Erfolg als der trockene Weg bietet die Reinigung des Zinks auf nassem Wege, bei welchem das Metall in Lösungen und Verbindungen übergeführt wird. Es bedarf hier der Zurückgewinnung des Metalles aus dem gereinigten Präparate. Früher geschah dies stets durch Reduktion mit Kohle; heutzutage erscheint der elektrolytische Prozeſs zweckmäſsiger.

Je nachdem der Reinigungsvorgang auſserhalb oder innerhalb des elektrolytischen Bades geschieht, hat man die folgenden Fälle zu unterscheiden, welche eine eingehende Besprechung erfordern:

I. Reinigung des Zinks auf chemischem Wege.
  A. Herstellung gereinigter Lösung.
  B. Elektrolytische Fällung des Zinks.
II. Elektrolytische Raffination.

I. Reinigung des Zinks auf chemischem Wege.

A. Herstellung gereinigter Lösungen.

1. Krystallisation der Salze.

Die Salze des Zinks und Kadmiums sind im allgemeinen einander so ähnlich, daſs man keine groſsen Hoffnungen auf die Reinigung der Zinksalze auf dem Wege der Krystallisation setzen darf; wir haben daher auch nur wenige Versuche darüber angestellt. Die Salze mit anorganischen Säuren sind meist für Krystallisationsversuche zu leicht löslich, während die organischen Säuren vielfach Zinksalze ergeben, deren Befreiung von den Kadmiumsalzen wegen der Isomorphie von vornherein ausgeschlossen erscheint. Ein Versuch mit dem schön krystallisierten Zinkformiat hat daher auch nicht das gewünschte Ergebnis geliefert.

[1] In der Litteratur finden sich Angaben über die Verbindungen $FeZn_8$ und $FeZn_{12}$.

Umfangreiche Versuche haben wir mit den Sulfaten angestellt. welche, wie schon bekannt ist, nicht mit einander isomorph sind.[1] Wir benutzten das KAHLBAUMsche Zinksulfat, welches neben Spuren von Eisen auch immer kleine Mengen Kadmium und Blei enthält. Wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes ist die oft wiederholte Krystallisation aus wässeriger Lösung schwer durchführbar; wir zogen es daher vor, folgendermafsen zu verfahren. Die etwa 20%ige Zinksulfatlösung wurde mit so viel Alkohol vermischt, dafs zwar keine Trübung entstand, aber bei der Abkühlung bis auf 0° das Salz auskrystallisierte, welches abfiltriert, mit verdünntem Alkohol sorgfältig gewaschen und in derselben Weise umkrystallisiert wurde.

Nachdem der Krystallisationsprozefs dreimal wiederholt worden war, wurde das Salz untersucht; es ergab sich, dafs das Kadmium bis auf kaum nachweisbare Mengen verschwunden war; es waren aber noch deutliche Spuren von Blei und Eisen zugegen. Die grofse Schwerlöslichkeit des Bleisulfats wirkt offenbar der Beseitigung dieses Salzes entgegen.

2. Chemische Reinigung der Sulfatlösung.

Die Entfernung des Eisens, welches im Zinksulfat gewöhnlich als Oxydulsalz enthalten ist, geschieht am zweckmäfsigsten, indem man die Salzlösung durch Schütteln mit Zinkoxyd basisch macht und dann eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt. Nach einigen Minuten, zumal bei dem Erwärmen, scheidet sich das Eisen als Oxydverbindung so vollständig ab, dafs es im Filtrat durch die Rhodanreaktion nicht mehr nachweisbar ist.

Blei und Kadmium entfernt man, indem man die Lösung in der oben S. 147 angegebenen Weise mit kleinen Mengen Schwefelwasserstoffwasser behandelt. Der Grad der Reinigung ergiebt sich aus der oben mitgeteilten Empfindlichkeit der Reaktion.

Eine andere Reinigungsmethode, welche noch zweckmäfsiger ist, besteht bekanntlich darin, die Sulfatlösung mit Zinkstaub zu behandeln. Die Vollständigkeit der Reinigung hängt hier wesentlich von der wirksamen Oberfläche, der Reinheit des Zinkstaubes sowie von der Zeitdauer ab. Der Zutritt der Luft mufs vermieden werden. Wenn man an Stelle von Zinkstaub elektrolytisch gewonnenes schwammförmiges Zink anwendet, kann man es leicht dahin bringen, dafs in der Sulfatlösung durch Schwefelwasserstoff keine Verunreinigung mehr aufzufinden ist.

---

[1] RAMMELSBERG, *Handbuch der krystall.-physik. Chemie.*

Endlich kann die Reinigung mit dem gleichen Ergebnis durch Schütteln mit flüssigem Zinkamalgam (von 1 $^0/_0$ Gehalt) bewirkt werden. Bei Zutritt der Luft liegt hier aber die Gefahr einer Verunreinigung der Lösung mit Salzen des Quecksilbers nahe, dessen Oxydation durch die Entstehung von aktivem Sauerstoff bewirkt wird.

3. Sulfatlösung aus gereinigtem Zinkoxyd.

Die Herstellung von reinem Zinkoxyd gilt als keine leichte Aufgabe. Abgesehen von der Schwierigkeit, die bekannten Verunreinigungen zu entfernen, können noch andere Substanzen durch die Fällungsmittel dazu kommen. Es mag nur daran erinnert werden, dafs das unter Anwendung von Soda gewonnene Zinkoxyd stets natronhaltig ist. In dem Präparat von KAHLBAUM wurden aufser Eisen, Blei und Kadmium auch bisweilen Spuren von Mangan gefunden.

Nach unseren Erfahrungen kann man die Seite 148 angegebene Abscheidung der fremden Metalle mit Schwefelammonium benutzen, um ein Zinkoxyd von grofser Reinheit zu erhalten. Die gereinigte ammoniakalische Zinknitratlösung wird zu dem Zweck mit siedendem Wasser in Reaktion gesetzt. Es findet dadurch eine Hydrolyse der in der Lösung befindlichen Zinkammoniakverbindung statt, welche zur Abscheidung eines dichten krystallischen Niederschlages führt, während Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Man benutzt am besten eine ammoniakalische Nitratlösung von 10 $^0/_0$ Zinkgehalt und läfst dieselbe mittels eines Tropftrichters in die 8—10fache Menge heifsen Wassers fliefsen, welches durch einen Dampfstrom in wallender Bewegung gehalten wird. Der Kolben ist mit einem Kühler verbunden, welcher erlaubt, die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe zu kondensieren.

Die hier vor sich gehende Reaktion entspricht im wesentlichen dem Schema $Zn(ONH_4)_2 = ZnO + 2NH_3 + H_2O$. Da das Zinkoxyd in einer heifsen Lösung von Ammoniumnitrat unter Entwickelung von Ammoniak langsam löslich ist, so giebt das Filtrat des Niederschlages gewöhnlich eine geringe Trübung mit Schwefelammonium. Die Ausbeute an Oxyd beträgt etwa 95 $^0/_0$. Der gelblich gefärbte Niederschlag besteht der Hauptsache nach aus Zinkoxyd, enthält aber gewöhnlich noch kleine Mengen Ammoniak und Salpetersäure; ein derartiges Präparat ergab nach dem Trocknen im Vakuum einen Glühverlust von 2.4 $^0/_0$, während Zinkhydrat gegen 18 $^0/_0$ erfordern würde.

Zur Überführung in Oxyd braucht der Niederschlag nur geglüht zu werden.[1]

Der Grad der Reinheit des so gewonnenen Zinkoxyds ist aus den im analytischen Teile angeführten Zahlen zu beurteilen.

Mit Schwefelsäure erhält man daraus eine gereinigte Sulfatlösung.

4. Sulfatlösung aus Zinkäthyl.

Einige Aussicht, sehr reine Lösungen zu gewinnen, bot das Zinkäthyl, welches durch Destillation von nicht flüchtigen Stoffen völlig befreit werden kann. Die Frage, ob Zinkäthyl herstellbar sei, welches von Blei und Kadmium frei ist, konnte nur durch Versuche entschieden werden.

1. 80 g Zinkäthyl von Kahlbaum lieferte uns nach dem Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure eine Sulfatlösung, in welcher sich durch unsere Schwefelammoniumreaktion kein fremdes Schwermetall nachweisen liefs. Unter der Voraussetzung, dafs sie ganz frei davon sei, haben wir die Lösung benutzt, um die Seite 149 angegebenen Empfindlichkeitsbestimmungen auszuführen.

2. 100 g Kadmium wurden einer 24stündigen Behandlung mit Jodäthyl am Rückflufskühler unterworfen. Wie Löhr[2] es beschreibt, entstand sehr bald eine feste Verbindung, welche bei der Destillation fast ausschliefslich Jodäthyl ergab; das Destillat enthielt aber doch deutlich nachweisbare Spuren von Kadmium, vermutlich als Äthylverbindung.

3. Eine granulierte Mischung von je 50 g Zink und Kadmium wurde während 48 Stunden der gleichen Behandlung unterworfen. Man erhielt als Destillat eine Mischung aus Zinkäthyl und Jodäthyl, welche, in Sulfate übergeführt, kaum eine Spur von Kadmium erkennen liefs.

4. 100 g zerschnittenes Blei wurden 48 Stunden lang mit Jodäthyl zum Sieden erhitzt. Eine sichtbare Reaktion fand nicht statt. Bei der Destillation erhielten wir Jodäthyl, in welchem keine Spur Blei aufgefunden werden konnte.

5. 100 g granuliertes Zink II von Kahlbaum wurden durch 24stündige Digestion mit Jodäthyl und darauf folgende Destillation in Zinkäthyl übergeführt; das Präparat ergab nach der Zersetzung mit Schwefelsäure bei unserer Prüfung unbestimmbare Spuren gefärbter Sulfide.

Nach diesen Erfahrungen würden in dem kostbaren metallischen Zink, welches man aus Zinkäthyl isolieren könnte, die Verunreinigungen zwar sehr gering, aber doch nicht ganz ausgeschlossen

---

[1] Bisweilen färbt sich die Substanz hierbei rötlich; die Färbung rührt nicht von fremden Metalloxyden her, sondern gehört einer besonderen, wahrscheinlich stickstoffhaltigen Verbindung an, welche durch stärkeres Glühen in Zinkoxyd übergeht.

[2] Löhr, *Lieb. Ann.* 261, 62.

sein; wir haben es darum vermieden, den hier angedeuteten Weg weiter zu verfolgen.

5. Elektrolytische Reinigung des Zinksulfats.

Die vom Eisen befreite konz. Zinksulfatlösung befindet sich in einem Glastroge zwischen zwei Elektroden aus Platinblech, mit deren Hilfe ein schwacher Strom durch die Lösung geleitet wird. Die dabei auftretende freie Säure wird sogleich nach ihrem Entstehen immer wieder neutralisiert durch eine kleine Menge reinen Zinkoxyds, welches der Sulfatlösung beigemischt ist. Das am Boden liegende Zinkoxyd wird gelegentlich aufgerührt. An der Kathode gelangen diejenigen Metalle zur Abscheidung, welche zur Fällung einer geringeren elektromotorischen Kraft bedürfen als Zink, oder mit anderen Worten, die, welche durch Zink fällbar sind. Zu möglichst vollständiger Abscheidung ist es aber notwendig, die elektromotorische Kraft so grofs zu wählen, dafs aufser den negativen Metallen auch noch Zink gefällt werden kann. Wir weichen hier also absichtlich von dem Prinzip ab, welches von Freudenberg[1] für die analytische Trennung der Metalle angewandt wird. Auch die Anode leistet bei diesem Reinigungsprozefs eine wesentliche Hilfe. Das Platinblech überzieht sich mit einer homogenen braunen Schicht, in welcher sich Bleisuperoxyd (und Eisenoxyd) abgelagert findet. Das Blei teilt sich also zwischen Kathode und Anode.[2] Die elektrolytische Reinigung ist dann möglichst vollständig, wenn eine erneute Anode sich nicht mehr braun beschlägt, und sich auf einer erneuten Kathode ein Zinkniederschlag absetzt, in welchem man keine Verunreinigung mehr nachweisen kann.

Je nach den angewandten Mengen der Sulfatlösung ist die Dauer der Reinigung natürlich sehr verschieden; bei Versuchen mit 5 kg der Lösung, Elektroden von 1 qdm Oberfläche und einer Stromstärke von 0.1 Amp. waren wenigstens 4—5 Tage zur Beendigung notwendig; die letzten Spuren der fremden Metalle werden nur langsam und unvollständig entfernt.

Aus der filtrierten und mit Säure neutralisierten Sulfatlösung wird mit Hilfe von Alkohol reines krystallisiertes Zinksulfat gewonnen.

---

[1] Freudenberg, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 2492.

[2] Spuren von Mangan gehen in Übermangansäure über und erteilen, von der Anode aus fortschreitend, dem Bade eine schwache Rotfärbung. Nach der Stromunterbrechung findet ein langsamer Übergang zu Mangansuperoxyd statt, welches sich durch Filtration beseitigen läfst.

B. Elektrolytische Abscheidung des Zinks aus Sulfatlösung.

Die elektrolytische Abscheidung des Zinks aus konz. Sulfatlösungen bietet keine Schwierigkeiten. Wenn man als Anode ein Platinblech, als Kathode ein Zinkblech benutzt, und eine Stromdichte von 1—2 Amp. auf das Quadratdecimeter anwendet, erhält man ein dichtes, gut krystallisiertes Metall leicht in Schichten von mehreren Millimetern Dicke. Da während der Elektrolyse die Flüssigkeit sauer wird, so hat man für eine angemessene Neutralisation zu sorgen. Als Mittel dazu kann man Ammoniak verwenden, welches man in wässeriger Lösung fortgesetzt der Flüssigkeit beimischt. Bei unserm Apparate hingen in konz. Zinksulfatlösung als Kathoden dünne, 1 qdm grofse Zinkbleche zwischen gleich gestalteten Anoden aus Platinblech im Abstande von einigen Centimetern. Während durch diese Anordnung ein kräftiger Strom geleitet wurde, tropfte aus einem darüber befindlichen Gefäfs eine reine Ammoniaklösung in die Mischung mit der Vorsicht, dafs die Lösung immer ein wenig sauer blieb.

Als sehr wirksame Rührvorrichtung diente uns ein kräftiger durch die Flüssigkeit geführter Luftstrom, welcher sogleich das anfangs gefällte Zinkhydrat in der Mischung verteilt. Bei diesem Verfahren ändert sich die Zusammensetzung des Bades fortwährend, da die Lösung immer ärmer an Zink und reicher an Ammoniak und Wasser wird. Es wird endlich das Doppelsalz $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$ gebildet, welches in Wasser nicht sehr leicht löslich ist. Man darf daher die Lösungen nicht beliebig konzentriert machen. Auch die Lösung dieses Salzes liefert bei der Elektrolyse noch dichtes Zink; zuletzt aber nimmt der Niederschlag eine lockere Beschaffenheit an; wir vermochten etwa 80 % von dem im angewandten Zinksulfat enthaltenen Zink in fester Form abzuscheiden; die Flüssigkeit enthielt dann etwa noch 1 % Zink.

Viel rationeller als mit Ammoniak nimmt man die Neutralisation der bei der Elektrolyse entstehenden freien Säure durch Eintragen von Zinkoxyd vor. Das Prinzip des Prozesses erleidet hierdurch aber eine wesentliche Änderung. Man hat es praktisch hier nur mit dem Zinkoxyd zu thun, welches gemäfs dem Schema $ZnO = Zn + O$ ebenso in seine Bestandteile zerlegt wird, wie das Wasser in einem Knallgasvoltameter. Wie hier die Schwefelsäure, so dient

dort das Zinksulfat durch Hergabe seiner Ionen nur als Träger des elektrischen Stromes.[1]

Der elektrolytische Apparat ist so einzurichten, dafs man womöglich unbegrenzte Mengen von Zinkoxyd nach und nach mit Hilfe einer relativ kleinen Menge von Zinksulfatlösung zersetzen kann. Man hat hier den Vorteil, dafs das Bad immer von nahezu gleicher Zusammensetzung bleibt; auch hier ist es zur Erzeugung eines dichten Niederschlages durchaus notwendig, dafs die Mischung stets etwas sauer gehalten wird. Unser Apparat hatte folgende Einrichtung.

In einen viereckigen Glaskasten sind zwei mit Seidentaffet bespannte Rahmen aus Hartgummi mit Wachskitt fest eingekittet, so dafs das Gefäfs drei schmale durch Diaphragmen getrennte Kammern enthält. Dieselben sind mit 40 $^0/_0$iger Zinksulfatlösung gefüllt. Das mittlere Fach nimmt die Kathode aus Zinkblech auf, während zwei Anoden aus Platinblech in den beiden seitlichen Fächern Platz finden. In die letzteren wird aufserdem eine beliebige Menge gereinigtes Zinkoxyd geworfen. Während nun die Elektrolyse mit einer Stromdichte von etwa 1.5 Ampère pro qdm Kathodenfläche vor sich geht, findet die in den Anodenabteilungen auftretende Säure zur Neutralisation stets ausreichende Mengen Zinkoxyd vor.

Bei der Durchlässigkeit der Diaphragmen würde auch die in dem Kathodenraum vorhandene Lösung leicht neutral oder gar basisch werden. Man kann dies leicht verhindern, indem man auch hier ein kleines Platinblech anbringt, welches mit den Anodendrähten verbunden wird; eine leichte Sauerstoffentwickelung sorgt dann dafür, dafs die Lösung an der Kathode immer ein wenig sauer bleibt, was für die Form des niederfallenden Zinks günstig ist. Der Apparat entspricht dann der schematischen Fig. 3.

Um das Zinkoxyd in der anodischen Lösung herumzuwirbeln, bedarf es eines Rührwerks.

Für unsere Versuche in kleinem Mafsstabe hat sich folgende einfache Vorrichtung (Fig. 4) gut bewährt. In den Anodenräumen befinden sich je eine oder zwei unten offene centimeterweite senkrechte Glasröhren, welche mit einem kugeligen Gefäfs von etwa 200 ccm Inhalt in Verbindung stehen. Dasselbe läuft nach unten zu in ein ca. 0.4 cm weites und ca. 40 cm langes Rohr aus, welches in einen Cylinder

---

[1] Die Gewinnung des Zinks aus den Erzen geschieht neuerdings vielfach nach diesem Prinzip, welches wohl zuerst im Jahre 1880 von Luckow technisch verwertet wurde.

mit wenig Wasser taucht. Das Kugelgefäſs steht mit einer Wasserstrahlluftpumpe in Verbindung. Tritt dieselbe in Thätigkeit, so wird die Flüssigkeit sowohl in den weiten Röhren des elektrolytischen Bades als in dem engen Rohr in die Höhe gesaugt, bis das Wasser im Cylinder verschwunden ist; jetzt tritt stürmisch Luft in das Rohrsystem ein, indem die Wassersäule im engen Rohr bis zur Kugel emporgehoben wird; der Druck steigt bis nahe zum Atmosphärendruck. Die Säulen der Sulfatlösung sinken plötzlich nieder und wirbeln das am Boden liegende Zinkoxyd in der Flüssigkeit umher. Es sind jetzt Druckunterschiede in den einzelnen mit Luft gefüllten Gefäſsen bemerkbar, welche nach einem Ausgleich streben und dahin führen, daſs die Flüssigkeit in den weiteren Röhren wiederum steigt, während das Wasser aus der Kugel durch das

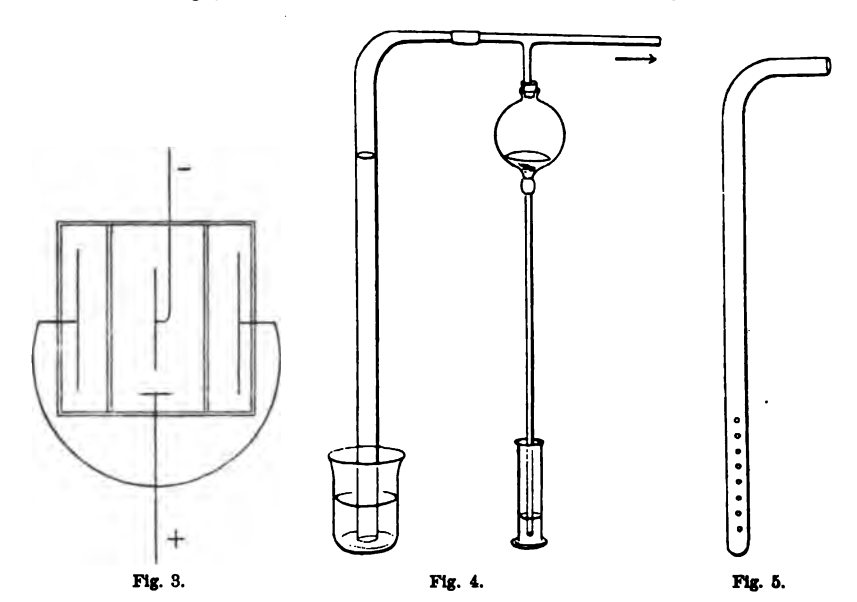


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

enge Rohr in das Cylindergefäſs zurücktritt, um gleich darauf wieder emporzusteigen. Das Spiel beginnt daher von neuem. Die Intervallen der einzelnen Stöſse kann man mit Hilfe eines eingefügten Quetschhahnes regeln; bei unseren Versuchen benutzten wir vier bis sechs Stöſse in der Minute. Diese Vorrichtung bleibt ohne Aufsicht viele Stunden hintereinander in regelmäſsiger Thätigkeit. Dabei finden im elektrolytischen Bade natürlich immer kleine Niveauschwankungen statt, welche aber keine weiteren Nachteile mit sich bringen.

Derselben Vorrichtung haben wir uns auch für den mittleren Raum bedient, um die Kathode, an welcher bekanntlich starke Verdünnung eintritt, fortwährend mit der konz. Sulfatlösung zu bespülen. Die zu beiden Seiten der Kathode angebrachten Steigröhren sind unten geschlossen, aber seitlich mit einer Reihe feiner Öffnungen versehen (Fig. 5), durch welche die Flüssigkeit aufgesaugt und bei dem Falle in kräftigem Strahl schräg gegen die Kathodenfläche geführt wird. Die Anoden- und Kathodenröhren können mit der gleichen Wasserstrahlpumpe verbunden werden.

Mit unserem Apparat, welcher gegen 500 ccm Sulfatlösung enthielt, konnten wir 500 g reines Zinkoxyd ohne Schwierigkeit zerlegen, wobei natürlich ein häufiges Nachschütten des Oxyds in die Anodenräume erforderlich war. Das gewonnene Metall war gut krystallisiert und zinnweis.

Der Dicke der Zinkschichten setzt nur die immer gröfser werdende Rauheit des Niederschlages eine Grenze; man wird sich in der Regel mit Schichten von wenigen Millimetern Dicke begnügen müssen.

Nach den Angaben der Litteratur[1] ist das galvanoplastisch gewonnene Zink in verdünnter Schwefelsäure unlöslich. Das nach der beschriebenen Methode erhaltene Metall entwickelt damit stürmisch Wasserstoff, obwohl es kaum Spuren der gebräuchlichen Verunreinigungen enthält. Dies erklärt sich aus der Thatsache, dafs in dem Metall kleine Mengen von Platin enthalten sind, welche nur durch den elektrolytischen Angriff der Anoden dahin gelangen konnten.

Das Platin bleibt bei vorsichtiger Auflösung des Metalls in verdünnter Salpetersäure zurück und kann nach der Überführung in das Chlorid an seinen Reaktionen erkannt werden. Die Menge Platin, welche wir aus 80 g elektrolytischen Zinks auf diesem Wege erhalten haben, mochte etwas weniger als 1 mg betragen. Auch das mit Hilfe von Ammoniak abgeschiedene Zink enthält Spuren von Platin.

Der Platingehalt des unter Anwendung von Platinanoden aus Lösungen abgeschiedenen Zinks ist zwar äufserst gering, aber immerhin genügend, das Metall unrein erscheinen zu lassen.

---

[1] De la Rive, *Bibl. univ.* **43**, 391; Wiedemann, *Die Lehre von der Elektrizität* 1, 610.

II. Die elektrolytische Raffination des Zinks.

Hier geschieht die Reinigung des Zinks innerhalb des elektrolytischen Bades. Man verwendet als Anode eine unreine Zinkplatte, von welcher das Zink an die Kathode wandern soll, während die Verunreinigungen teils in fester Form bei der Anode, teils gelöst im Elektrolyten zurückbleiben. Die anzuwendende Zinksulfatlösung mufs von negativen Metallen frei sein.

So elegant das Prinzip dieser Reinigungsmethode ist, so schwierig ist ihre Ausführung. Die Ursache davon liegt in der Starrheit des Materials. Die elektrolytische Raffination des Quecksilbers[1] verläuft darum so befriedigend, weil wir es hier mit dem idealen Falle zu thun haben, dafs beide Elektroden flüssig sind und eine stets glatte Oberfläche besitzen, von welcher die Verunreinigungen oder das ausgeschiedene Metall fortdauernd weggeführt werden.

Bei der elektrolytischen Übertragung der festen Metalle aus Lösungen dagegen treten an beiden Elektroden leicht Störungen auf, welche ganz besonders bei dem Zink die nachteiligsten Folgen für den Reinigungsprozefs haben und darum eine nähere Besprechung erfordern.

In der Technik ist man seit einigen Jahren bestrebt, durch eine passende Auswahl des Elektrolyten diese Störungen zu beseitigen. Bis zu einem gewissen Grade scheint dies bereits gelungen zu sein, wenigstens kommt jetzt hier und da elektrolytisches Zink in den Handel; dasselbe ist aber, wie man aus den im Anfange mitgeteilten Analysen sieht, nicht ganz rein, und es erscheint fraglich, ob man die technischen Verfahren zur Gewinnung von reinem Zink in Anwendung bringen kann. Wir haben bei unseren Versuchen ausschliefslich Zinksulfatlösung als Elektrolyten benutzt.

A. Störungen an der Anode.

Unreines Zink, aus dem Schmelzflufs erstarrt, ist nicht homogen; es besteht vorwiegend aus Krystallen von reinem Zink; dieselben sind aber verkittet durch Eisenverbindungen und durch die später erstarrende Mutterlauge, welche die Verunreinigungen als Zinklegierungen enthält.[2] Bei dem elektrolytischen Angriff werden die Zinkkrystalle aufgelöst, während die übrigen Bestandteile zurückbleiben. Sind die Verunreinigungen der Menge nach sehr gering (etwa $^1/_{100}$ %), so erscheint die

[1] W. Jaeger, *Wiedem. Ann.* (1893) 48, 209.

[2] Vergl. auch Behrens, *Das mikroskopische Gefüge der Metalle*, S. 54—58.

Anode nach einiger Zeit mit flimmernden metallischen Blättchen bedeckt, welche die verkittende Masse der Zinkkrystalle darstellen. In dieser Masse ist der Zinkgehalt stets sehr beträchtlich; wir haben aber die Verhältnisse, in denen darin Blei, Kadmium und Eisen mit dem Zink vereinigt sind, bis jetzt nicht näher ermittelt. Die Flitterchen lassen sich durch Bürsten leicht von der Platte entfernen. Das dabei bloſsgelegte Zink besitzt sehr verschiedene Struktur; die Krystalle erscheinen um so gröſser, je reiner das Metall ist; unter dem Mikroskop erkennt man oft, wie auch BEHRENS angiebt, deutliche sechsseitige Tafeln, welche um ein zentrales Sechseck gruppiert sind.

Der Umstand, daſs die fremden Metalle an der Anode nicht in Freiheit gesetzt werden, sondern stets in Zink eingehüllt bleiben, erscheint für die Frage nach dem Wesen der Raffination von besonderer Wichtigkeit, da sich ein wirksamerer Schutz gegen die Auflösung der Verunreinigungen gar nicht denken läſst.

Beiläufig ist zu bemerken, daſs eine Zinkplatte, welche in einem Stromkreise als Anode fungiert, trotzdem noch die Fähigkeit besitzt, negative Metalle aus der Lösung als Zinklegierungen niederzuschlagen;[1] dies könnte in Betracht kommen für den Fall, daſs kleine Mengen der Verunreinigungen in Lösung gehen.

Bei einem gröſseren Gehalt der Anode an Verunreinigungen wird die Regelmäſsigkeit bereits gestört; die abgeschiedenen Metallmassen erscheinen pulverförmig und fallen leicht ab. Zu gleicher Zeit tritt eine deutliche Wasserstoffentwickelung auf, also eine Zersetzung des Wassers, an welcher wohl namentlich der Eisengehalt der Anode die Schuld trägt. Die durch die Lokalströme hervorgerufene Oxydation des Zinks ist so bedeutend, daſs man selbst die besseren Zinksorten des Handels nicht zur Raffination in Zinksulfatlösung verwenden kann, weil sie nach kurzer Zeit zu Oxydpulver zerfallen. Die Anoden müssen daher immer schon aus einem sehr reinen Zink bestehen. Zu unseren Versuchen diente ein Zink, dessen Beschaffung wir der Gefälligkeit der KAHLBAUMschen Fabrik verdanken, die sonst im Handel als rein bezeichneten Sorten sowie das aus gereinigten Sulfatlösungen elektrolytisch gewonnene Metall.

---

[1] So beschlägt sich ein Zinkblech, welches man als Anode in eine verdünnte Silber- oder Kupferlösung taucht, augenblicklich mit einer schwarzen Schicht aus Silberzink oder Kupferzink; dieselbe tritt noch sehr deutlich auf bei einer Potentialdifferenz von 60 Volt; man erkennt hieraus, wie kompliziert der elektrolytische Vorgang an einer Zinkanode beschaffen ist. Vergl. auch MYLIUS und FROMM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) **27**, 630.

Die Kathode mufs man gegen die abfallenden Metallmassen durch Diaphragmen schützen. Seidentaffet hat sich auch für diesen Zweck gut bewährt. Trotz der Zwischenwände können die abgefallenen Metallteile aber zur Verunreinigung des Bades beitragen, da sie selbst noch der elektrolytischen Zersetzung unterliegen; man mufs daher die Bildung des „Anodenschlammes“ nach Möglichkeit vermeiden.

Noch bedeutender ist die Fehlerquelle, welche aus der Oxydation der isolierten Metallteile durch Zersetzung des Wassers oder durch die Luft entspringt. Die Oxydation erstreckt sich nämlich nicht nur auf das Zink, sondern auch zum Teil auf die blofsgelegten Teilchen von Kadmium, Blei und Eisen. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, dafs diese Stoffe sich im Elektrolyten lösen und mit dem Zink an der Kathode abgeschieden werden, wodurch die Raffination vereitelt würde. Am meisten ist dies für das Kadmium zu fürchten, welches dem Zink chemisch besonders nahe steht. Obwohl gemäfs der Spannungsreihe das Kadmiumoxyd aus seinen Lösungen durch Zinkoxyd verdrängt werden sollte, kann man sich leicht davon überzeugen, dafs der Prozefs umkehrbar ist; eine kurze Digestion von Kadmiumhydroxyd mit Zinksulfatlösung genügt, erhebliche Mengen von Kadmium in die Lösung überzuführen.

Um diese Störungen zu vermeiden, haben wir einige Versuche mit amalgamierten Anoden gemacht. Hier hat man ein Abfallen der Verunreinigungen weniger zu befürchten, da sie vom Quecksilber als Amalgame zurückgehalten werden; man kann daher die Scheidewände zunächst fortlassen. Da sich aber die Verunreinigungen an der Oberfläche immerhin als Amalgame konzentrieren, so tritt hier allmählich eine Krystallisation auf, welche ebenfalls zu einem Abbröckeln der Masse Veranlassung giebt. Aufserdem ist es nach unseren Beobachtungen schwer zu vermeiden, dafs Spuren von Quecksilber in das kathodische Zink mit übergehen.

Endlich mufs an die alte Erfahrung erinnert werden, dafs die Verunreinigungen einer Anode um so leichter nach der Kathode herüberwandern, je gröfser die Stromdichte ist.

B. Störungen an der Kathode.

Man wünscht an der Kathode einen gleichmäfsigen metallischen Überzug von möglichst grofser Ausdehnung in die Dicke. Das Zink ist aber ein Metall, bei dem die Form des an der Kathode abgeschiedenen Niederschlages mit den Bedingungen aufserordentlich

wechselt. Die meisten technischen Versuche der Raffination des Zinks sind gescheitert an der lockeren Beschaffenheit, welche der Niederschlag so leicht annimmt. Der entstehende sogenannte Zinkschwamm ist ein unliebsames Produkt, da er sich wegen seiner grofsen Neigung zur Oxydation nicht leicht zusammenschmelzen läfst. Wichtige Beobachtungen über den Zinkschwamm sind namentlich von Kiliani[1] und von G. Nahnsen[2] gemacht worden.

Auf welche Weise das schwammförmige Zink entsteht, ist trotzdem noch nicht sicher festgestellt. Nahnsen nimmt an, dafs daran die Oxyde die Schuld tragen, welche durch Zersetzung des Wassers gebildet werden, andere[3] glauben an die Existenz eines hypothetischen Zinkwasserstoffs ZnH_2, welcher eine Molekularveränderung des Zinks herbeiführen soll.

Da wir gegenwärtig mit einer speziellen Untersuchung der porösen Metallniederschläge beschäftigt sind,[4] so möchten wir hier auf die Frage nach dem mechanischen Aufbau des Zinkschwamms nicht weiter eingehen; wir möchten jedoch den Nachweis führen, dafs derselbe unter Verbrauch von Sauerstoff gebildet wird und stets Oxyd oder basisches Salz enthält. Dies geht aus folgenden Thatsachen unzweideutig hervor.

1. Das schwammförmige Zink kann nicht in Quecksilber gelöst werden, ohne dafs ein kleiner Rückstand von Oxyd oder basischem Salz hinterbleibt; die Menge desselben beträgt meist erheblich weniger als 1 $^0/_0$.

2. Die Bildung des Zinkschwamms wird durch Oxydationsmittel hervorgerufen.

10 $^0/_0$ige neutrale Zinksulfatlösung, welche 0.01 $^0/_0$ Wasserstoffsuperoxyd enthält, zeigt bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm die Schwammbildung schon nach 2 Minuten.

Enthält die Lösung an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd 0.1 $^0/_0$ Zinknitrat, so erhält man schon in 1 Minute einen grauschwarzen Beschlag von oxydhaltigem Zink.[5]

Eine Kathode aus Zinkblech, an einzelnen Stellen mit sauerstoffhaltigem Terpentinöl betupft, läfst bei der Elektrolyse an diesen

---

[1] Kiliani, *Berg-Hüttenm. Ztg.* (1883), S. 251.

[2] G. Nahnsen, *Berg-Hüttenm. Ztg.* (1891), S. 393.

[3] Siemens und Halske (D. R.-P. No. 66592), vergl. *Dingl. polyt. Journ.* (1893) 288, 258.

[4] Vergl. Mylius und Fromm, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 630.

[5] Der Niederschlag enthält Nitrit und bedarf näherer Untersuchung.

Stellen sogleich grauschwarze Flecke auftreten, die ersten Anfänge vom Zinkschwamm.

Die bei diesen Versuchen benutzte Zinksulfatlösung liefert ohne Oxydationsmittel stundenlang Niederschläge von glattem, weifsem Zink.

3. Das schwammförmige Zink entsteht nur dann, wenn die Bedingungen zur Ablagerung von Zinkoxyd vorhanden sind. Andernfalls bildet sich das Produkt nicht.

10 $^0/_0$ige Zinksulfatlösung, welche absichtlich durch aufgeschlemmtes Oxyd ein wenig trübe gemacht war, ergab an einer Kathode aus Zinkblech bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 1 qdm nach 5 Minuten graues schwammiges Zink, jedoch nur in einem Streifen längs der Oberfläche der Flüssigkeit.[1]

4. Die Bildung des schwammförmigen Zinks wird vermittelt durch die Gegenwart fremder Metalle, welche elektromotorisch die Oxydation des Zinks befördern. Nahnsen hat bereits mehrfach darauf hingewiesen, dafs das Zink die schwammige Form am leichtesten annimmt, wenn die Lösung Verunreinigungen enthält wie Kupfer, Arsen, Antimon etc.

10 $^0/_0$ige Zinksulfatlösung, welche 0.004 $^0/_0$ Arsen (als Ammoniumarsenit) enthielt, liefs schon nach 1 Minute die Bildung des porösen grauen Zinks erkennen, alsbald zeigte sich auch deutlich Wasserstoffentwickelung; hier geschieht also die Oxydation des Zinks auf Kosten des Lösungswassers.

Wir möchten uns dahin aussprechen, dafs in dem grauen Zinkschwamm Zink vorliegt, dessen Krystallisation durch Aufnahme von Sauerstoff gestört wurde; die Möglichkeit, dafs dabei der Wasserstoff mitwirkt, braucht darum nicht ganz ausgeschlossen zu werden. Jedenfalls aber ist die Annahme unhaltbar, dafs Mittel wie Chlor, Jod, unterchlorige Säure etc. die Bildung des grauen Zinks dadurch verhindern, dafs sie den schädlichen Zinkwasserstoff zerstören;[2] ihre Wirkung ist wohl lediglich darauf zurückzuführen, dafs sie Säurebildner sind.

Unsere Beobachtungen über den Zinkschwamm befinden sich also in voller Übereinstimmung mit der Auffassung von Nahnsen.

Wenn die Deutung unserer Versuche richtig ist, darf sich das schwammige Zink niemals aus sauren Lösungen abscheiden. In der That kann man auch seine Bildung gänzlich verhindern, wenn man für eine saure Reaktion der Zinksulfatlösung sorgt.

---

[1] Wo Zink, Wasser und Luft zusammen kommen, entsteht stets Wasserstoffsuperoxyd. [2] Siemens und Halske, l. c.

Die Beurteilung, ob eine Zinksulfatlösung neutral, sauer oder basisch ist, erscheint für die elektrolytischen Zwecke besonders wichtig. Die Anwendung des Lackmusfarbstoffs ist hier bekanntlich unstatthaft. Von den Indikatoren, welche freie Säure im Zinksulfat nachzuweisen erlauben, kommt in erster Linie das Kongorot in Betracht. Dieser Farbstoff wird in wässeriger Lösung weder durch neutrales Zinksulfat noch durch basisches Salz verändert, durch freie Säure jedoch blau gefärbt.[1] Die Reaktion ist für die meisten Zwecke ausreichend scharf, und nur bei der Bestimmung sehr kleiner Säuremengen verläuft der Farbenumschlag zu träge.

Das Kongorot erlaubt andererseits nicht zu beurteilen, ob die Zinksulfatlösung neutral oder basisch ist. Diese Frage kann nur durch ein Titrationsverfahren entschieden werden.

Wir fanden bei unseren Versuchen, dafs eine 10—50%ige Lösung von 10 g Zinksulfat bei 18° 4 ccm $^1/_{100}$ Normal-Natronlösung gebraucht um innerhalb einer halben Minute eine deutliche Trübung zu zeigen. Das Salz war mit grofser Sorgfalt wiederholt umkrystallisiert worden, anfangs aus ganz schwach saurer Lösung, später aus Wasser und Alkohol. Das Verhalten des Zinksulfats zu der $^1/_{100}$ Normal-Natronlösung ändert sich nicht durch weiteres Umkrystallisieren und ist daher für das neutrale Salz charakteristisch.

Die zur Trübung der Lösung nötige Menge Natronlösung ist natürlich sehr abhängig von der Temperatur und auch von der Konzentration. Wir verbrauchten für je 10 g Zinksulfat bis zur Trübung folgende Volumina der Natronlauge, denen die entsprechenden Mengen Zinkoxyd an die Seite gestellt sind.

Prozentgehalt der Lösung[2]	Temperatur	$^1/_{100}$ Normal-Natronlauge	Zinkoxyd
50 %	18°	4 ccm	1.6 mg
50 „	58°	14 „	5.7 „
50 „	68°	20 „	8.1 „
30 „	18°	4 „	1.6 „
10 „	18°	4 „	1.6 „
10 „	74°	14 „	5.7 „
10 „	80°	20 „	8.1 „
1 „	18°	12-15 „	5-6 „
1 „	80°	12-15 „	5-6 „

[1] Sehr bequem ist die Benutzung eines Kongopapiers, welches man leicht durch Aufsaugen der Lösung in Filtrierpapier herstellen kann; die Färbung desselben verhält sich umgekehrt wie die des Lackmuspapiers.

[2] Gewichtsprozente.

Daraus würde sich für je 10 ccm der Lösungen berechnen:

10 ccm Lösung vom Prozentgehalt	Temperatur	$^1/_{100}$ Normal-Natronlauge	Zinkoxyd
50 %	18 °	2.7 ccm	1.1 mg
50 „	58 °	9.4 „	3.8 „
50 „	68 °	13.5 „	5.5 „
30 „	18 °	1.5 „	0.6 „
10 „	18 °	0.4 „	0.16 „
10 „	74 °	1.5 „	0.61 „
10 „	80 °	2.1 „	0.85 „
1 „	18 °	} 0.15 „	0.06 „
1 „	80 °		

Der Eintritt der Trübung zeigt an, dafs die Zinksulfatlösung soeben mit Oxyd übersättigt worden ist.

Man hat in der $^1/_{100}$ Normal-Natronlauge also ein sehr bequemes Mittel, die Neutralität der Lösung zu erkennen und ihre Basicität oder Acidität zu bestimmen. Das letztere geschieht, indem man von der wirklich zur Trübung gebrauchten Anzahl Kubikcentimeter der Natronlauge die für das neutrale Sulfat verlangte in Abzug bringt. Die Bestimmung ist für sehr kleine Säuregehalte zweckmäfsig, aber nur annähernd genau.

Neutrale konz. Zinksulfatlösung ist also selbst imstande, kleine Mengen von Zinkoxyd zu lösen; darum erhält man daraus auch bei der Elektrolyse während mehrerer Stunden normale krystallisierte Niederschläge von Zink. Erst wenn durch Oxydation des Metalls die Lösung basisch geworden ist, liegt die Gefahr der Abscheidung des grauen Zinkschwammes nahe. Nur wenig Säure ist erforderlich, seine Bildung ganz zu verhindern. So lange die konz. Sulfatlösung beispielsweise für 10 ccm 6 ccm der Alkalilösung bis zur Trübung verbraucht, also etwa 0.016 % freie Schwefelsäure enthält, ist die Lösung für die Elektrolyse geeignet. Dabei mufs aber eine fortwährende Durchmischung der Flüssigkeit stattfinden, da dieselbe infolge der ungleichen Wanderung der Ionen an der Kathode sehr stark verdünnt wird, und in verdünnter basischer Lösung die Bildung des porösen Niederschlages eine normale Erscheinung ist.

Wenn man trotz dieser Mafsregeln nach Verlauf einiger Stunden die Bildung des grauen Absatzes bemerkt, so ist dies zunächst an einzelnen Stellen, welche der Durchmischung der Flüssigkeit hinderlich sind, an denen sich eine verdünnte schlecht leitende Lösung befindet, in welcher durch Oxydation des Zinks die Säure

neutralisiert und daher Zinkoxyd niedergeschlagen werden kann. Dies geschieht z. B. in den kapillaren Räumen, welche hervorragende Zinkkrystalle zwischen einander lassen, namentlich auch an den steilen Rändern der auf dem Zink lagernden Wasserstoffblasen. Hier kann man das Entstehen des schwammigen Zinks in der Form kleiner dunkler Warzen zuerst beobachten. Das Material derselben ist nun selbst mit kapillaren Räumen erfüllt, welche eine basische, stark verdünnte Zinklösung enthalten; die Bildung des schwammigen Zinks ist jetzt also erleichtert, und man darf sich nicht wundern, dafs die schwarzen Flecke an Umfang mehr und mehr zunehmen und zuletzt die ganze Elektrode bedecken.

Endlich mufs noch daran erinnert werden, dafs die Bildung des grauen Zinks nur dann vermieden werden kann, wenn man als Stromdichte an der Kathode mindestens 1 Amp. auf 1 qdm benutzt; dies steht im Einklange mit Kilianis Beobachtung, dafs die Oxydbildung (und Wasserstoffentwickelung) um so stärker auftritt, je geringer die Stromdichte ist.

Ein anderes Extrem, welches man bei dieser Art der Raffination vermeiden mufs, ist ein zu grofser Gehalt der Lösung an freier Säure. Hierdurch würde an der Kathode neben der Zinkabscheidung eine langsame Wasserstoffentwickelung eintreten. Die Bildung des Zinkschwammes wird dann zwar vermieden, die weifsen, gut krystallisierten Niederschläge, welche man erhält, werden aber sehr leicht rauh, da die Wasserstoffblasen lange am Zink haften bleiben; dem Dickenwachstum der Schichten wird dadurch bald eine Grenze gesetzt. Namentlich aber befördert die freie Säure die Auflösung der Verunreinigungen an der Anode, welche gerade vermieden werden soll.

C. Ausführung der Raffination.

1. Kompaktes Zink.

Unter Berücksichtigung der oben mitgeteilten Thatsachen ist nun der Apparat für die elektrolytische Reinigung des Zinks in Sulfatlösung leicht zusammenzustellen.

Auch hier dient ein durch Diaphragmen aus Seidenzeug in drei Kammern geteiltes Glasgefäfs zur Aufnahme der Elektroden; die Anoden sind aus gereinigtem Zink gegossene centimeterdicke Platten; wir haben sie teils rund, teils viereckig benutzt; die Kathode besteht aus Zinkblech und entspricht der Form und Gröfse der Anoden. Als Rührwerk für die im mittleren Raum enthaltene Kathodenflüssigkeit dient zweckmäfsig wieder die Wasserstrahlpumpe mit der Seite 160

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

beschriebenen Vorrichtung. Hier kommt es besonders darauf an, dafs die Durchmischung der Flüssigkeit an der ganzen Kathodenfläche wirksam sei. Da die Oxydation der Zinkmassen im Bade einen ziemlich konstanten Wert hat, so kann man sie durch eine stetige Säureproduktion im Bade selbst unschädlich machen. Zu diesem Zwecke bringt man im Kathodenraum noch eine besondere kleine Platinanode an, durch welche man mit Hilfe einer zweiten Stromquelle eine leichte Sauerstoffentwickelung unterhält; der negative Poldraht wird zweckmäfsig mit der Zinkkathode verbunden, entsprechend der schematischen Figur 6. Es ist dann nicht schwierig, die Stromstärke im kleinen Stromkreise so zu regeln, dafs die gewünschte Säuremenge produziert und das Bad dadurch auf einem bestimmten Säuregrade gehalten wird. 0.01 Amp. würde z. B. in 24 Stunden 0.43 g Schwefelsäure erzeugen, welche zur Neutralisation von 0.36 g Zinkoxyd ausreichen. Will man aber jede Verunreinigung des kathodischen Zinks durch Platin ausschliefsen, so mufs man von der kleinen Vorrichtung Abstand nehmen und die nötige Menge Säure von Zeit zu Zeit (etwa alle 12 Stunden) dem Bade beimischen. Diese Menge betrug z. B. für 24 Stunden bei einer Oberfläche der gesamten Elektroden von ca. 600 qcm etwa 0.2 g Schwefelsäure, welche auf 1.5 l Flüssigkeit verteilt wurden.

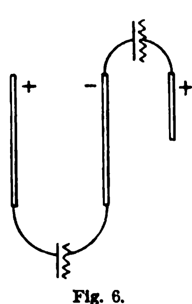


Fig. 6.

Die Anoden, an welchen hin und wieder Wasserstoffblasen aufsteigen, werden täglich einmal aufserhalb des Bades durch Abbürsten von den Verunreinigungen befreit, worauf die Elektrolyse ihren Fortgang nimmt. Etwa abfallende Teile werden von den Diaphragmen vollständig zurückgehalten.

An der Kathode darf keine sichtbare Wasserstoffentwickelung stattfinden;[1] bemerkt man dort das Auftreten von einzelnen Gasblasen, so kann man sie durch Emporheben der Kathode beseitigen.

Der Abstand der Elektroden von einander betrug bei unseren Versuchen mehrere Centimeter; die Stromdichte mindestens 1 Amp. für 1 qdm Kathodenfläche, und die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Anode 0.3—0.6 Volt.

Es ist zweckmäfsig, das Zink zu beiden Seiten der Kathode niederzuschlagen, da an der Rückseite der Kathode sonst leicht die Abscheidung des grauen Zinks beginnt. Diese Anordnung gewährt zu-

[1] Die vorhandene entzieht sich der Wahrnehmung.

gleich den Vorteil, dafs man die Zahl der in einem Bade untergebrachten Elektroden nach Belieben vergröfsern kann.

Als Material für die Kathoden würde man am besten dünne Bleche aus völlig reinem Zink wählen; man könnte dieselben mit dem gewonnenen Metall weiter verarbeiten. Da es aber solche Bleche bis jetzt nicht giebt, so ist man darauf angewiesen, das niedergeschlagene Zink von den Kathoden abzulösen. Dies wird wesentlich erleichtert, wenn man die Kathode aus zwei mit Wachsmasse aneinander gekitteten Blechen zusammensetzt; nachdem sie später von einander getrennt worden sind, kann man dann das biegsame Blech leicht vom starren Zinkniederschlage abziehen.

Bei allen unseren Versuchen haben wir zu den Kathoden das Zink von Trommsdorff benutzt, von welchem die Firma Sy & Wagner einige Kilogramme für die Reichsanstalt auswalzen liefs. Die frisch geputzten Bleche oxydieren sich oberflächlich, noch ehe sie in das Bad gelangen. Ist dasselbe neutral, so wird das Zink auf eine dünne Schicht von Oxyd abgelagert, welche später die Ablösbarkeit ermöglicht. Wäre das Bad so sauer, dafs die Oxydschicht gelöst wird, so würde ein Ablösen des Niederschlages nicht möglich sein.

Die von uns angewandte Stromdichte von 1 Amp. entspricht einer Abscheidung von ca. 29 g Zink auf 1 qdm Oberfläche, mithin einer Schichtendicke von 0.4 mm in 24 Stunden. Die Elektrolyse konnte gewöhnlich 2—3 Tage lang durchgeführt werden, ohne dafs das poröse Zink auftrat. Die Kathoden umkleideten sich mit weifsen festen Zinkschichten, welche aber nie über 2 mm dick werden; nur an den Rändern waren sie wesentlich stärker; hier traten später leicht Rauheiten und Auswüchse auf, in denen allmählich kleine Nester von schwammigem Zink entstanden; hierdurch war das Zeichen zum Auswechseln der Kathode gegeben.

Wir haben uns so eingehend mit den Vorgängen bei der Raffination des Zinks in Sulfatlösung beschäftigen müssen, weil wir dieses Prinzip zur Reinigung des Zinks für unentbehrlich halten und auf die Anwendung eines Bades von einfacher Zusammensetzung grofsen Wert legen. Unsere in kleinem Mafsstabe ausgeführten Versuche beweisen die Durchführbarkeit des Prozesses. Das Verfahren ist aber überaus mühevoll, und wir möchten es keineswegs für den technischen Betrieb empfehlen. Hier hat man wesentlich andere Aufgaben; es kommt weniger auf völlige Reinheit des Zinks, als auf die Bequemlichkeit und die Okonomie des Prozesses an; man hat daher einen ebenso weiten Spielraum in der Wahl der Lösungen, als in der Anordnung des Appa-

rates. Es erscheint überhaupt fraglich, ob die elektrolytische Raffination des Zinks sich in der Technik einbürgern wird, da es sich hier meist um die Verarbeitung der Erze handelt. Bei unseren Versuchen haben wir uns absichtlich der einfachsten Vorrichtungen bedient und zu Gunsten der Sauberkeit auf die Vorteile verzichtet, welche möglicherweise Stromunterbrechungen, rotierende Elektroden, Schleifvorrichtungen oder andere maschinelle Hilfsmittel für die Form des Niederschlages mit sich bringen würden.

Hinsichtlich der Reinheit des gewonnenen kompakten Zinks hat uns das beschriebene Verfahren nicht völlig befriedigt. Bei der Analyse von 50 g des Metalls wurde eine Menge fremder Sulfide erhalten, welche etwa 1 mg Blei und Kadmium entsprach, während das ursprüngliche Material gegen 50 mg fremder Metalle enthalten hatte.

Der angedeutete Weg bewirkt also zwar eine erhebliche Reinigung, ist aber nicht im stande, die letzten Spuren der fremden Metalle zu beseitigen. Zum grofsen Teil ist dies dem zersetzenden Einflufs zuzuschreiben, welchen der allerdings sehr geringe Säuregehalt auf die Rückstände der Anode ausübt. In der That enthält der „Anodenschlamm", welcher sich hier bildet, nur wenig Zink; die negativen Metalle sind daher des wichtigsten Schutzmittels gegen die Auflösung beraubt.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde versucht, die Seidendiaphragmen durch solche aus Pergamentpapier zu ersetzen. Wegen der geringen Durchlässigkeit desselben hofften wir es zu erreichen, dafs die Lösung an der Anode basisch gehalten werden konnte, während die Kathodenflüssigkeit sauer war; einigermafsen gelang uns dies auch; wir haben mehrere Pfund Zink nach dieser Art gewonnen; aber auch hier ergab eine Probe von 68 g bei der Analyse noch etwa 0.5 mg fremder Metalle. Wir haben daher auch diesen Weg um so lieber verlassen, als die Anwendung des Pergamentpapiers den Betrieb besonders unbequem macht. Durch die fortdauernde Konzentration des Zinksulfats tritt in der Lösung der Anodenabteilungen eine erhebliche Zunahme des osmotischen Druckes auf, welche sich in dem Ansteigen des Niveaus kundgiebt; es würde ein Überlaufen stattfinden, wenn man die Lösung nicht fortgesetzt abschöpfte.

2. Schwammiges Zink.

So wichtig die Frage nach der Form des elektrolytisch gewonnenen Zinks an sich auch ist, erscheint sie bedeutungslos für den

Zweck der gegenwärtigen Untersuchung. Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dafs zur Erzeugung eines kompakten Zinkniederschlages die Bedingungen im elektrolytischen Bade so gewählt werden müssen, dafs die völlige Reinigung des Zinks dadurch unmöglich wird; man ist hier an bestimmte Grenzen der Stromdichte und der Acidität der Lösung gebunden, welche für den Reinigungsprozefs schon in das Gebiet der Fehlerquellen fallen. Hinsichtlich des letzteren kommt es aber ausschliefslich auf die Vorgänge an der Anode an. Die Korrosion an der Anode mufs in der Weise erfolgen, dafs die Zinkkrystalle aufgelöst werden, während die Scheidewände möglichst unzersetzt zurückbleiben. Nach unseren Beobachtungen geschieht dies dann, wenn die Lösung basisch und die Stromdichte gering ist; es bleibt dann aber nichts anderes übrig, als auf die kompakte Form des Metalls zu verzichten und die schwammige Beschaffenheit des gereinigten Zinks mit in den Kauf zu nehmen. Die von der Anode abspülbaren Metallflitterchen sind um so reicher an Zink, je reiner das Anodenmetall ist; der Gehalt an Blei und Kadmium sinkt in den Flitterchen weit unter 1 %.

Da sich die Metallflitterchen leicht analysieren lassen, so stellt die elektrolytische Übertragung in basischer Sulfatlösung qualitativ eine äufserst genaue Methode dar, metallische Verunreinigungen im Zink zu erkennen. Dafs dieses Prinzip auch für quantitative Zwecke verwertbar ist, haben wir durch einige besondere Versuche festgestellt. Das Verfahren ist freilich nur zur Isolierung der Verunreinigungen aus bereits gereinigten Zinksorten von Nutzen. Bei der Ausführung hängt man das Zink als gegossene Anode in einem mit einem Seidendiaphragma versehenen und mit basischer Zinksulfatlösung gefüllten kleinen Glastroge dem Kathodenbleche einfach gegenüber. Als Stromdichte wird höchstens 0.5 Amp. auf 1 qdm benutzt. Das Zink lagert sich schwammförmig ab; droht dasselbe abzufallen, so wechselt man das Kathodenblech gegen ein frisches aus und setzt die Elektrolyse fort, bis eine ansehnliche Menge der Anode aufgelöst ist. Die an der letzteren haftenden Verunreinigungen werden dann nebst den abgefallenen Teilen gesammelt, vorsichtig ausgewaschen und auf die gewöhnliche Weise analysiert. Die Gewichtsdifferenz der Anode vor und nach der Elektrolyse ergiebt die Menge des aufgelösten Metalls.

Nach dieser Methode wurden einige der früher erwähnten Zinksorten analysiert, wobei die aufgelösten Mengen 35—80 g betrugen; die dabei erhaltenen Werte sind in der auf Seite 149 befind-

lichen Tabelle in Klammern mitgeteilt. Die ungefähre Übereinstimmung mit den danebenstehenden Zahlen zeigt, dafs man die elektrolytische Methode als Kontrolle des oben empfohlenen Verfahrens mit Schwefelammonium benutzen kann; sie ist diesem aber hinsichtlich der Bequemlichkeit nicht vorzuziehen.

Das zur Kathode geführte schwammige Zink ist von fremden Metallen so gut wie frei; in 55 g desselben wurde noch etwa 0.1 mg Kadmium gefunden; man kann aber auch diese geringe Spur noch beseitigen, indem man das gewonnene Zink zu einer Anode formt und den Raffinationsprozefs in derselben Weise mehrfach wiederholt. Die dazu erforderliche Sulfatlösung wird durch Behandlung des schwammigen Zinks mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

III. Vollendung der Reinigung durch Schmelzen und Sublimieren.

Wenn auch das auf dem beschriebenen Wege gewonnene elektrolytische Zink von den fremden Metallen befreit ist, stellt es doch noch kein reines Element dar; es enthält Oxyd und in den Poren auch die Reste des Elektrolyten.

Das schwammige Zink wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser vom Oxyd befreit und kann dann unter Wasser in einem erwärmten Porzellanmörser wie Blei zusammengedrückt werden. Die glänzenden, noch porösen Metallkuchen laugt man mit Alkohol aus, bringt die Stücke noch feucht in ein horizontales Rohr aus schwer schmelzbarem Glase und trocknet sie durch Erwärmen in einem Strome von Wasserstoff. Indem man die Wärme steigert, läfst sich das Produkt leicht zusammenschmelzen, wobei eine kleine Menge Oxyd hinterbleibt. Zur weiteren Reinigung schmilzt man die Masse in Porzellantiegeln um und durchrührt sie mit etwas eisenfreiem Salmiak; das Oxyd wird dadurch in flüchtiges Chlorzink übergeführt, so dafs die geschmolzene Masse eine metallische Oberfläche erhält. Hat man in dem Metall noch suspendierte Stoffe zu vermuten, so mufs man es wie Quecksilber durch Trichter mit engen Öffnungen laufen lassen; die nötigen Filter können leicht mit Hilfe von Asbestpapier hergestellt werden. Das vom Filter ablaufende Metall wird gekörnt, indem man es in Wasser fallen läfst; hierbei umkleidet es sich, wie bekannt, mit einer dünnen Oxydhaut.

Das Zink könnte jetzt noch kleine Mengen von Metalloiden gelöst enthalten. Aufser den permanenten Gasen können namentlich Spuren von Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Silicium in Be-

tracht kommen. Da diese Elemente aber entweder selbst nicht flüchtig sind oder mit dem Zink nicht flüchtige Verbindungen eingehen, so erscheint hier durch den Destillationsprozeſs noch eine wirksame Reinigung möglich. Wenn man dieselbe nach früheren Vorschlägen im Vakuum ausführt, gewinnt man den Vorteil, auſser Metallen, Oxyden, Sulfiden, Siliciden, Karbiden etc. zugleich die gelösten Gase zu beseitigen. Wir halten die Destillation in folgender Form für zweckmäſsig.

Das gekörnte Zink wird in einen langhalsigen Kolben aus schwer schmelzbarem Glase gebracht (hartes Kaliglas von WARMBRUNN, QUILITZ & Co., sowie zinkhaltiges Glas von SCHOTT & GEN. haben sich bewährt). Der Hals wird darauf an einer Stelle zur Kapillare verjüngt und dann mit einer TÖPLER-HAGENschen Quecksilberluftpumpe verbunden; wenn dies durch direktes Verschmelzen geschehen kann, ist der Verschluſs einwandfrei. Es wird nun vollständig evakuiert, der Kolben von unten her stark angewärmt und dann in seinem unteren Teile in einem passenden Bade (z. B. einem Gemisch aus Natron- und Kalisalpeter) schnell bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt. Man schmilzt bald darauf die Kapillare des Kolbens ab und kann nun die Verflüchtigung des Metalls beobachten. Man vermag bei dieser Vorrichtung auch das noch ungeschmolzene Zink völlig zu verflüchtigen; die Metallstücken werden dabei sichtbar von oben her korrodiert; es hat sich aber besser bewährt, jenseits der Schmelztemperatur zu arbeiten. Das gereinigte Zink lagert sich als glänzende Schicht an dem oberen Teile des Kolbens ab. Dort entsteht ein Sublimat aus dicken Krystallaggregaten, welche während des Versuches fest am Glase haften, nach dem Zerschlagen des Kolbens aber leicht ohne Hilfe eines Werkzeuges zu isolieren sind. Es ist auf diese Weise nicht schwer, das Zink in wohlausgebildeten sechsseitigen Tafeln und Säulen zu erhalten,[1] deren Flächen jahrelang einen hohen Metallglanz bewahren.

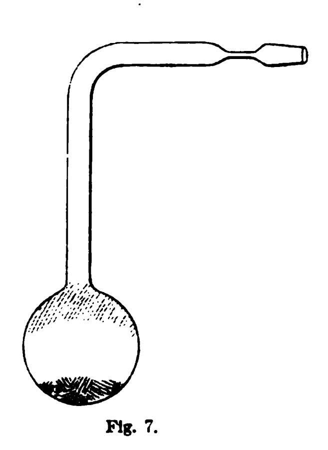


Fig. 7.

Die Verunreinigungen bleiben am Boden des Kolbens zurück.

---

[1] WILLIAMS und BURTON, *Amer. Chem. Journ.* **11**, 219.

Wir haben bisher keine Versuche angestellt über die Vollständigkeit dieses endgültigen Reinigungsprozesses. Zweifellos giebt es hier noch eine Anzahl Fehlerquellen; so könnte z. B. das verdampfte Quecksilber, welches in dem evakuierten Raume enthalten ist, das Zink verunreinigen, wenn man nicht für eine anderweitige Absorption sorgt, und sicherlich werden auch kleine Teilchen des festen Rückstandes mit den Zinkdämpfen fortgeführt; eine Wiederholung der Sublimation könnte daher wohl zweckmäfsig sein.

In dem so gewonnenen Zink sind bei Anwendung von etwa 40 g auf chemischem Wege weder qualitativ noch quantitativ fremde Metalle bestimmbar; dies schliefst freilich keineswegs aus, dafs dasselbe mit einer gröfseren Menge gelingt. Das Zink wird von Säuren und auf elektrolytischem Wege gelöst, ohne metallische Verunreinigungen zu hinterlassen.

Gemäfs der oben erläuterten Empfindlichkeit des Schwefelammoniumverfahrens würde man in der angewandten Menge noch $^1/_{400000}$ des Metalls an fremden Schwermetallen auffinden können. Betrachtet man dies als Fehlergrenze und rechnet für alle übrigen Verunreinigungen noch den dreifachen Betrag dazu, so würde sich für unser Zink erst die maximale Verunreinigung wie 1 zu 100.000 ergeben.

Man erkennt aus unserer Schätzung, dafs das Material eine auch für Atomgewichtsbestimmungen völlig ausreichende Reinheit besitzt. Bestünde z. B. die mögliche maximale Verunreinigung aus Blei, so würde der Fehler im Atomgewicht erst eine Einheit in der dritten Dezimale betragen.

Da bei den zahlreichen Bestimmungen der letzten Jahre[1] im Atomgewicht des Zinks immer noch Differenzen von mehreren Einheiten der ersten Dezimale auftraten, so würde eine Neubestimmung dieser Konstante nicht überflüssig erscheinen, wenn auch die Zahl 65.38, welche das Mittel der Bestimmungen darstellt,[2] vom wahren Werte vielleicht nur wenig abweicht.

Ergebnis der Versuche.

1. Das im Handel als „rein“ bezeichnete Zink enthält in jedem Falle leicht bestimmbare Mengen von Kadmium, Blei und Eisen.

---

[1] Baubigny, *Compt. rend.* (1883) **97**, 908. Marignac, *Ann. Chim. Phys.* (1884) [6] **1**, 309. van der Plaats, *Compt. rend.* (1885) **100**, 52. Reynolds und Ramsay, *Journ. chem. Soc.* (1887) **51**, 854. Morse und Burton, *Amer. Chem. Journ.* (1888) **10**, 311. Gladstone und Hibbert, *Journ. chem. Soc.* (1889) **55**, 443.

[2] Ostwald, *Allgem. Chemie* I., S. 122.

2. Zinksulfatlösung kann auf elektrolytischem Wege so wirksam gereinigt werden, dafs die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann. Zinkoxyd ist leicht auf chemischem Wege in entsprechender Reinheit zu gewinnen.

3. Das aus Zinksulfat oder aus dem Oxyd gewonnene elektrolytische Zink enthält nachweisbare Mengen Platin, welches aus der Anode stammt.

4. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in basischen Zinksulfatlösungen. Das Produkt ist schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vakuum.

5. Das so gewonnene Metall ist zwar im absoluten Sinne nicht rein, es enthält schätzungsweise aber wenigstens 99.999 % Zink; die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100.000 Teile Zink.

6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink aus Lösungen kann die sekundäre Zersetzung des Wassers nicht ganz vermieden werden.

7. Die Bildung des „schwammförmigen Zinks" geschieht unter Mitwirkung von Sauerstoff.

Charlottenburg, den 14. Februar 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1895.

Vorläufige Untersuchungen über die Hydrolyse der wässerigen Lösungen des Quecksilberchlorids.

Von

Henryk Arctowski.

Wenn eine Verbindung sich nicht in Wasser löst, ohne dafs eine chemische Einwirkung des letzteren auf dieselbe stattfindet, so pflegt man diesen Fall von chemischem Gleichgewicht hydrolytische Dissoziation oder kurzweg Hydrolyse zu nennen.

Die Hydrolyse, in der organischen Chemie eine sehr gewöhnliche Erscheinung, findet sich ebenso wieder bei den Auflösungen einer grofsen Anzahl von anorganischen Verbindungen, namentlich von gewissen mineralischen Salzen.

In einer Arbeit, die ich in Vorbereitung habe, setze ich mir als Ziel, unsere gesamten Kenntnisse über die chemische Einwirkung des Wassers auf die Salze darzulegen; in der vorliegenden Mitteilung dagegen bin ich bemüht, diese Wirkung für eine der interessantesten Lösungen klarzulegen: nämlich die des Quecksilberchlorids.

Allgemeiner Teil.

Die Eigenschaft des Wassers, mit den Haloidverbindungen der Metalloide in Reaktion zu treten, zeigt sich noch, wenn auch in geringerem Grade, bei den entsprechenden Verbindungen der halbmetallischen Elemente, und das Studium dieser doppelten Umsetzung kann verfolgt werden bis zu den Elementen mit vollkommen ausgeprägtem metallischen Charakter.

Aber nicht nur gewisse Haloidsalze geben in Lösung einem Umtausch ihrer Bestandteile mit denen des Wassers statt — das Verhältnis der in Reaktion tretenden Moleküle kann übrigens in gewissen Fällen ganz minimal sein —; auch andere Salze, namentlich die Nitrate, haben eine starke Neigung zum Zerfall.

Die doppelte Umsetzung zwischen dem Wasser und den Salzen ist eine Reaktion, die man, namentlich wenn man die Frage nach der Temperatur mit in Betracht zieht, als eine Erscheinung ganz allgemeiner Art ansehen kann. So enthält bekanntermafsen die

wässerige Lösung des Wismutchlorids z. B.[1] neben unzersetztem Salz freie Salzsäure und die äquivalente Menge von Oxychlorid (das niederfällt), während die Mengen der vier gegenwärtigen Produkte sich im übrigen das Gleichgewicht halten für bestimmte Bedingungen von Temperatur und Verdünnung; aber andererseits enthält die wässerige Lösung irgend eines anderen Salzes, wie z. B. des Chlorkaliums, keine freie Salzsäure, und die umgekehrte Reaktion:

$$K_2O + 2HCl = 2KCl + H_2O$$

ist selbst sehr lebhaft bei gewöhnlichen Temperaturbedingungen, — jedoch würde es, wie man bemerken mufs, nicht mehr ebenso bleiben bei anderen Temperaturverhältnissen, da das Experiment gezeigt[2] hat, dafs sich bei Rotglut die Reaktion

$$2KCl + H_2O = 2HCl + K_2O, \text{ aq.}$$

vollenden kann; — man mufs deshalb hinzufügen: selbst die Lösung des Chlorkaliums könnte von einer bestimmten Temperatur an hydrolytisch dissoziiert sein. Das gewählte Beispiel bildet einen extremen Fall, und es wäre nichts Unmögliches, dafs die Anfangstemperatur einer merklichen Dissociation dieser Lösung selbst oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers liegt; jedenfalls böte die experimentelle Bestätigung dieses Beispiels, sehr wahrscheinlich, beträchtliche Schwierigkeiten. Dem wäre ganz anders bei einem anderen Beispiel, bei der Reaktion:

$$MgCl_2 + H_2O = \text{ etc.};$$

denn das Salz $MgCl_2 + 6H_2O$ kann thatsächlich nicht durch Wärme (106°) entwässert werden, ohne dafs Salzsäure in Freiheit gesetzt und Magnesia[3] gebildet wird. Chlorcalcium wird durch überhitzten Wasserdampf schon schwieriger zersetzt, als Chlormagnesium, hingegen leichter, als Chlorbaryum (KUNHEIM).[4] Andere Metallchloride sind viel leichter durch Wasser zersetzbar, als die Chloride der zweiten Gruppe des periodischen Systems; das erweisen ganz klar unter andern die Untersuchungen von G. ROUSSEAU[5] über die wässerigen Lösungen des Eisenchlorids.

In der Absicht, neue basische Salze zu erhalten, hat G. ROUSSEAU bei verschiedenen Salzlösungen eine sehr bemerkenswerte Methode

---

[1] OSTWALD, *Journ. pr. Chem.* [2] 12, 153.

[2] W. SPRING, „Beitrag zur Kenntnis der Massenwirkung." (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1885] 18, 345.)

[3] MENDELEJEFF, *Grundlagen der Chemie* S. 640 u. 646.

[4] Ebenda S. 658.

[5] *Compt. rend.* 110, 1032; 113, 543; 116, 188.

angewandt, die übrigens schon von H. DEBRAY[1] und auch von BECQUEREL[2] verwertet worden war. Diese Methode besteht einfach darin, in die Auflösung des Salzes einige Stücke Marmor oder eines anderen natürlichen Karbonats einzubringen (bei den Sulfaten besser ein Zinkstreifen), das die durch die Hydrolyse der Auflösung in Freiheit gesetzte Säure zu sättigen vermag. Der nämliche Vorgang ist in der Folge von A. DE SCHULTEN[3] und von ATHANASESCO[4] benutzt worden, welche auf diese Weise gleichfalls einige neue basische Salze erhalten haben. G. ROUSSEAU ist jedoch der einzige, der die Erklärung[5] dieser Reaktionen gegeben hat, die er mit Recht der Verseifung vergleicht. Jedoch in einer seiner Mitteilungen macht er, auf Grund der Anschauungen BERTHELOTS, folgende Einschränkungen:[6]

„.... Ein aufmerksames Studium zeigt, dafs die Verwendbarkeit dieser Methode auf eine kleine Zahl von Chloriden beschränkt bleibt. Diese müssen thatsächlich zwei wesentlichen Bedingungen Genüge leisten ...., nach dem Prinzip der gröfsten Arbeitsleistung ist die Zersetzung der gelösten Chloride nur möglich, wenn die durch die Vereinigung des Chlors mit dem Metall entbundene Wärme diejenige des entsprechenden Oxydes nur um eine Gröfse überschreitet, die kleiner ist als $+4,8$ k., eine Zahl, welche die Differenz zwischen der Bildungswärme verdünnter Salzsäure und der des flüssigen Wassers darstellt. Hierin liegt ein Grund, weshalb eine grofse Zahl von Chloriden ausgeschlossen bleiben mufs.

Die Anwendung der neuen Reaktion bleibt also beschränkt auf die Chloride von Zinn, Titan, Antimon, Wismut, Magnesium, Zink und Eisen." —

Schon unter diesem Gesichtspunkt war es interessant zu prüfen, ob diese Voraussetzungen richtig oder irrig sind, d. h. ob die Methode von DEBRAY noch bei denjenigen Lösungen anwendbar ist, für die ein Freiwerden der Base eine endothermische Reaktion nötig machen würde.

Die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids z. B. ist ein Fall dieser Art, denn man hat in der That folgende Zahlen:

---

[1] *Traité de chimie* II, S. 273 u. 525.

[2] *Mém. Acad. sc. Paris* (1852) [2] XXIII, S. 383.

[3] *Compt. rend.* **106**, 1674.

[4] *Compt. rend.* **103**, 271 (für die Sulfate von Nickel und Kobalt); *Bull. Soc. Chim.* **1894**, 1112.

[5] *Compt. rend.* **110**, 1032.

[6] *Compt. rend.* **110**, 1261.

$$\underset{59.6}{HgCl_2\,(\text{gelöst})} + \underset{69.0}{H_2O\,(\text{fl.})} = \underset{30.6}{HgO} + \underset{2\times 39.3}{2\,HCl\,(\text{gelöst})} \quad -19.4\ \text{k.}^{1}$$

Nach BERTHELOT und seiner Schule dürfte die Reaktion nicht eintreten. Aber das ist ein Irrtum, denn die Reaktion vollzieht sich und die Sublimatlösungen enthalten in konzentriertem wie verdünntem Zustande alle und bei jeder Temperatur freie Salzsäure: ein Stück Marmor, welches man in diese Lösungen einführt, ist imstande, diese Säure zu sättigen, — und da das Gleichgewicht hierdurch gestört wird, mufs sich eine neue Menge Salzsäure bilden, so dafs die Reaktion ohne Unterbrechung weitergeht.

Es wäre schwierig, sich Rechenschaft zu geben über den Zustand, in welchem die Base, das Quecksilberoxyd, das sich notwendig bilden mufs, in der Lösung vorhanden ist; — thatsächlich ist in einem bestimmten Augenblick dieses Oxyd nicht mehr imstande, in Lösung[2] zu bleiben; es krystallisiert dann als basisches Salz aus, d. h. es reifst aus der Lösung Quecksilberchlorid in gewissen Verhältnissen (die sich mit der Temperatur ändern, sonst aber stets konstant bleiben) mit nieder und vereinigt sich mit diesem zu einer Molekularverbindung. Nach dem Vorhergehenden scheint es mir sehr wahrscheinlich, dafs eine gewisse Menge von Quecksilberoxyd nur des Chlorids wegen in Lösung bleibt, und dafs Chlorid und Oxyd eine dynamische Verbindung bilden, die, vielleicht in Lösung sehr wenig definiert, trotzdem stets im stande ist, durch Fällung eine definierte Verbindung zu liefern, zweifelsohne zum guten Teil dank der Krystallisationserscheinung.

Aus meinen Versuchen folgt also in erster Linie, dafs die von der Schule BERTHELOTS verfochtene These, die Anschauung, nur die exothermischen Verbindungen könnten in den Salzlösungen die Bildung freier Säure aufweisen, nicht haltbar ist bei dem Paare: $H_2O \therefore HgCl_2$. — Jedoch ist, wie ich bemerken will, das Quecksilberchlorid in dieser Beziehung nicht alleinstehend: die Lösung des Quecksilberbromids ist, unter andern, ebenso ein Beispiel, und jede andere Salzlösung, die des Chlorcalciums z. B. käme hinzu, wenn man nur die Temperatur genügend erhöhen würde, — denn der Zustand der Kom-

---

[1] Die Bildungswärme der Oxychloride ist sehr gering, und obige Gröfse kann dadurch nicht stark geändert werden; man hat, nach den Messungen von ANDRÉ (*Ann. Chim. Phys.* [6] **3**, 66):

$$HgCl_2.HgO = 1.65\ \text{k.}$$
$$HgCl_2.4\,HgO = 4.7\ \text{k.}$$

[2] Diese Löslichkeit wächst mit der Temperatur.

ponenten einer wässerigen Salzlösung ist in der That (unter diesem Gesichtspunkt) ein Gleichgewichtszustand, der vornehmlich mit der Temperatur veränderlich ist.

Bekanntlich ändert sich aber in allen untersuchten Fällen eines Gleichgewichts der Geschwindigkeitskoeffizient der Zersetzung mit der Temperatur nach einer Exponentialgleichung, d. h. sehr rasch.

Die philosophische Bedeutung dieser Thatsache ist folgende:

Die einander bindenden Kräfte der elementaren Bestandteile eines jeden Moleküls einer Verbindung werden zunehmend schwächer mit der Erhöhung der Temperatur, bis zur Temperatur der vollkommenen Dissoziation dieses Moleküls, und, da sich der relative Widerstand gegen die zersetzende Wirkung der Wärme von einer Verbindung zur andern sehr stark ändert, mufs sich jedes Gleichgewicht mit der Erhöhung der Wärme im Sinne derjenigen Reaktion verschieben, die sich unter Bildung der beiden beständigsten Verbindungen vollzieht. Wenn wir folglich die ganze Reihe der Chloride (oder eine Reihe anderer, stets analoger Verbindungen) aller Elemente, mit einer gewissen Verbindung, z. B. dem Wasser, zusammenbringen, werden wir für die nämliche Temperatur eine ganze Skala von verschiedenen Zersetzungsgraden vor uns haben; — und, diese Skala wird sich bei Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur in dem einen oder anderen Sinne verschieben, so dafs bei den äufsersten Temperaturen der Grad der Zersetzung eines Chlorids demjenigen eines anderen Chlorids bei der Anfangstemperatur entspricht, während die letztere Verbindung die nach der Annahme eine ganze Reihe von Skalenteilen tiefer gelegen ist, in diesem Momente aufserhalb der Skala gefallen ist — für diese Verbindung existiert kein Gleichgewicht mehr, da die Reaktion sich ausschliefslich, bei dieser Temperatur, in dem nämlichen Sinne vollzieht. — Die Skala der Gleichgewichte ist nicht grofs genug, um bei dem Paar: $M_nCl_m \therefore H_2O$ die ganze Reihe der einfachen Körper „M" zu umfassen; von den Chloriden der äufsersten Elemente sind also die einen bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen durch das Wasser zersetzt,[1] die anderen dagegen hydrolytisch ganz unzersetzt geblieben.

Experimenteller Teil.

Obgleich die Zahl der Versuche, die ich mit den wässerigen Sublimatlösungen angestellt habe, sehr ansehnlich ist, und die Unter-

[1] Um nicht die Massenwirkung in Betracht ziehen zu müssen, wollen wir der Einfachheit halber eine äquivalente Menge Wasser annehmen.

suchungen schon seit zwei Jahren im Gange sind, bin ich noch nicht in der Lage, definitive Resultate zu bringen und noch viel weniger den Grad der Hydrolyse dieser Lösungen als Funktion der Temperatur anzugeben. Nichtsdestoweniger sind meine Versuche entscheidend, und sie erlauben mir, die Thatsache der hydrolytischen Dissoziation dieser Lösungen an sich festzustellen; — diese Hydrolyse ist nur sehr schwach (aufser bei starker Verdünnung), aber sie wächst schnell mit der Erhöhung der Temperatur; sie besteht jedoch noch bei gewöhnlicher Temperatur und darunter, d. h. gegen 0^{0}.

Es ist wohl bekannt, dafs die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids auf Lackmuspapier sauer reagiert; diese saure Reaktion beruht auf der Anwesenheit freier Salzsäure, denn es genügt thatsächlich, ein Stück weifsen Marmor oder isländischen Kalkspat in eine Sublimatlösung (namentlich bei gelinder Wärme) einzuführen, um nach kurzer Zeit kleine Gasblasen auf der Oberfläche des kohlensauren Kalks erscheinen zu sehen; diese Blasen werden nach und nach gröfser und steigen schliefslich an die Oberfläche. Nach einigen Stunden, oder bei weniger hoher Temperatur, nach einigen Tagen, bilden sich hie und da basische Salze auf dem Marmorstück, aber auch an der Wand des Becherglases oder selbst an der Oberfläche der Flüssigkeit.[1]

Die so gebildeten Oxychloride sind stets krystallisiert, und ihre Zusammensetzung hängt von der Temperatur und auch etwas von der Konzentration ab, sodann von der Gröfse der Oberfläche der Marmorstücke bei Gegenwart einer und derselben Menge der Lösung, von der Menge der Lösung[2] etc.

---

[1] In einer gesättigten Lösung von Quecksilberbromid, die ich bei gewöhnlicher Temperatur in einer Krystallisierschale stehen liefs.

[2] Schliefslich bemerke ich noch, dafs man, um bestimmte Oxychloride in wägbarer Menge und in guten Krystallen zu erhalten, von Kunstgriffen Gebrauch machen mufs; so bildet sich das rote Oxychlorid $HgCl_2.2HgO$ neben anderen Oxychloriden vorzüglich gegen 50^{0} C., aber stets in sehr geringer Menge und schlecht krystallisiert. Nichtsdestoweniger ist es sehr leicht, dasselbe in ganz beträchtlichen Mengen und vorzüglich krystallisiert zu erhalten, mittels der Hydrolyse der Sublimatlösungen. Zu diesem Zweck erhitzt man eine $5^{0}/_{0}$ige Sublimatlösung über 90^{0} in einem sehr grofsen Kolben, führt dann ein Glasrohr von 2 cm lichtem Durchmesser ein, das unten verengert und mit einigen runden Löchern versehen ist; in diesem Glasrohr, das in die Lösung eintaucht, befinden sich einige Marmorstücke. Dann erhitzt man diese Lösung lange Zeit hindurch, mindestens 48 Stunden hintereinander; endlich nimmt man das Rohr samt dem darin befindlichen Marmor weg und überläfst den Kolben einer sehr langsamen Abkühlung, indem man ihn in eine sehr grofse Menge warmes Wasser stellt.

Die wässerige Lösung des Quecksilberbromids verhält sich ebenso, auch diese scheidet mit dem Marmor basische Salze ab.

Bemerkenswert ist jedoch, daſs die Mengen der sich bildenden Oxybromide bei sonst ganz gleichbleibenden Bedingungen, weit geringer sind als die der Oxychloride; bei der nämlichen Temperatur entstehen sogar weniger basische Produkte in der Bromidlösung.

Was das Quecksilberjodid anbetrifft, so ist seine Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering, aber es löst sich weit mehr bei höhern Temperaturen, und das Produkt, welches aus der bei 200° gesättigten Lösung auskrystallisiert, fällt in feinen Nadeln nieder. Es sind nun Versuche mit diesen Lösungen unternommen worden, aber ihr Resultat ist ein negatives, denn nur gegen 170° bilden sich ganz winzige Mengen Oxyjodid, und erst nach sehr langem Erhitzen. Demnach wären die wässerigen Lösungen des Quecksilberjodids nur von einer relativ hohen Temperatur an hydrolytisch dissoziiert.

Die Mengen von niedergeschlagenem basischen Salz sind relativ sehr gering; um gröſsere Mengen der basischen Salze $HgCl_2.3HgO$ (5 g) und $HgCl_2.4HgO$ (25 g) zu erhalten, habe ich zwei Liter einer fünfprozentigen Sublimatlösung während eines ganzen Monats erhitzen müssen, für das erste Salz auf 80° C., und für das zweite auf 100°. Um jedoch die Bildung der Körper zu beschleunigen (da diese in warmen Sublimatlösungen löslich sind), unterbrach ich die Operation jeden Abend, um die Flüssigkeit erkalten zu lassen.

Die Produkte, welche sich in geschlossenen Röhren bilden (bei Temperaturen von 150°, 170°, 220°) sind basischer, diejenigen, welche sich unter 80° bilden, sind vorzugsweise weniger basisch als die erwähnten zwei Verbindungen. Indessen kann sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur der Körper $HgCl_2.4HgO$ bilden, obgleich in sehr geringer Menge, neben dem Salz $2HgCl_2.HgO$; die Existenz eines jeden basischen Salzes ist dagegen nur möglich bis zu einer gewissen Temperatur, oberhalb welcher es durch die Lösung zerstört wird, unter Bildung eines basischeren Produktes. So können oberhalb 35°—40° die prächtigen gelben Salze, die sich bei gewöhnlicher Temperatur und darunter bilden, auf dem Wege der Hydrolyse nicht mehr entstehen; ebenso vermögen die braunen

---

Auf diese Weise werden sich die Marmorstücke während des Erhitzens mit Produkten von der Zusammensetzung $HgCl_2.3HgO$ und $HgCl_2.4HgO$ bedeckt haben, hingegen der während des Erhitzens klar gebliebene Kolbeninhalt beim Erkalten auf 50° eine prächtige Krystallisation des roten Körpers liefern.

Flitter des Salzes $HgCl_2.3HgO$ sich über ungefähr 97° nicht mehr zu bilden.

Bei gewöhnlicher Temperatur kann der Koeffizient der Hydrolyse nur sehr schwach sein. So enthält ein mit gesättigter Sublimatlösung angefüllter Kolben seit fast zwei Jahren ein an einem Glasdreieck aufgehängtes Marmorstück; der Kalk hat sich mit einer prächtigen Krystallisation eines gelben basischen Salzes bedeckt, und am Boden des Kolbens haben sich ebenfalls Krystalle von diesem Körper und einem anderen weniger basischen Salz abgeschieden; und trotz der relativ so langen Zeit, während der die Einwirkung des Wassers auf das Sublimat und die der gebildeten Säure auf den Marmor hat vor sich gehen können, ist die Menge der erhaltenen Substanz noch zu gering, um für die Analysen und das Studium ihrer Eigenschaften auszureichen.

Andererseits enthielt ein lange Zeit auf 8° gehaltener Behälter Krystallschalen, in denen Sublimatlösungen mit Kalkstücken standen, und bei dieser Temperatur war die Bildung von basischen Salzen noch zu beobachten. Ein anderer Versuch, bei 0° angestellt, zeigte uns eine Kohlensäureblase, die sich nach mehreren Tagen auf einem Marmorstück gebildet hatte; diese Lösung war zuvor lange Zeit dem Vakuum ausgesetzt worden, und das Wasser, das zur Auflösung des Sublimats gedient hatte, war durch Kochen von Luft befreit worden. Danach ist anzunehmen, dafs sich die Hydrolyse noch bei 0° beobachten läfst.

Ich mufs jedoch noch bemerken, dafs aus den Untersuchungen von Professor W. Spring[1] folgt, dafs die Geschwindigkeit, mit der der Marmor von den Säuren angegriffen wird, sich mit der Temperatur beträchtlich ändert und übrigens durch die Gegenwart eines Salzes erheblich vermehrt wird.

Es ist also augenscheinlich, dafs die Geschwindigkeit der Bildung der basischen Salze in dem betrachteten Falle in gleicher Weise durch jene Ursache beeinflufst sein mufs.[2]

---

[1] *Bull. Acad. Belg.* [3] **13**.

[2] Es ist noch zu bemerken, dafs, während der Marmor scheinbar durch sehr verdünnte (unter 1%) Säuren nicht angegriffen wird, im Gegenteil die Einwirkung bei den Auflösungen des Quecksilberchlorids noch bei sehr schwachen Konzentrationen (1/10—1/100 %) zu beobachten ist. Bei dieser Gelegenheit mufs ich anführen, dafs das Chlorwasserstoffmolekül, welches als Reaktionsprodukt soeben entstanden ist, notwendigerweise energischere Eigenschaften haben mufs, als das in einer wässerigen Lösung dieser Säure existierende. In diesem Falle gehört es zum Wasser, in jenem dagegen ist es frei. Nun haben

Die erhaltenen Oxychloride sind nur bei Gegenwart der neutralen Salzlösung beständig, das reine Wasser zersetzt sie, indem es ihnen Sublimat entzieht und die entsprechende Menge Oxyd in Freiheit setzt; die basischsten Produkte widerstehen übrigens am besten der Einwirkung des Wassers.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Molekülen, die diese basischen Salze bilden, ist also sehr schwach, er ist schwächer als der, welcher die Moleküle des Quecksilberchlorids an die ihres Lösungswassers bindet, oder besser, als die Kraft, welche diese Moleküle in den sich ihnen darbietenden mit Wasser erfüllten Raum hineintreibt. Selbst kaltes Wasser übt diese zersetzende Wirkung und seine zerstörende Kraft wächst beträchtlich mit der Erhöhung der Temperatur. Diese Salze werden indessen nicht merklich zersetzt durch Alkohol.[1] Dieses Verhalten erlaubt es, sie vom Sublimat zu trennen.

Sie sind ein wenig löslich in den Auflösungen des Quecksilberchlorids.

Man könnte dem aus meinen Versuchen gezogenen Schlufs entgegensetzen, dafs die minimale Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser (diese Löslichkeit ist beträchtlich bei einem mit Kohlensäure gesättigten Wasser) die Ursache der Entstehung basischer Salze sei; dafs die Art ihrer Bildung also in dem vorliegenden Falle das vollkommene Analogon der von Millon[2] benutzten Methode wäre, — einer Methode, die darin bestand, eine doppelte Umsetzung hervorzubringen zwischen dem Quecksilberchlorid und einer für die vollständige Fällung unzureichende Menge Soda.

Dem ist jedoch nicht so; denn vorerst wäre eine beträchtliche Menge Kohlensäure nötig, um die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes bedeutend zu machen, und überdies müfste andererseits zur Hervorbringung einer, wenn auch noch so geringen Fällung von basischem Salz, das fragliche Reagens schon in sehr grofser Menge vorhanden sein, um niederschlagend wirken zu können. Aber

---

wir bei dem Paar $H_2O:HgCl_2$ eine Reaktion und infolgedessen, selbst wenn dieses System im Gleichgewichtszustand ist, einen beständigen Ionenwechsel, es wird also in diesem Falle notwendig eine gewisse Menge Chlorwasserstoff in einem molekularen Zustande in Lösung sein. Ähnliche Ideen sind überdies schon 1862 von Loewenthal und Lenssen geäufsert worden (cf. *Journ. pr. Chem.*).

[1] Die Gegenwart von Alkohol in einer wässerigen Sublimatlösung vermehrt sogar die Beständigkeit dieses Salzes.

[2] Graham-Otto, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 3, 1082.

dann fände die sehr beträchtliche Vermehrung des gebildeten basischen Salzes mit zunehmender Temperatur keine Erklärung und würde sogar damit im Widerspruch sein. Andererseits bezeugen uns die Kohlensäureblasen, die sich unausgesetzt auf dem Marmorstück bilden, dafs letzteres durch die Säure angegriffen wird und die basischen Salze, wenn sie sich auch vorzugsweise auf dem Marmor selbst niederschlagen, sich ebenso an der Glaswand in einer gewissen Entfernung vom kohlensauren Kalk bilden.

Eine andere, schwerer wiegende Einwendung ist folgende: zwei Salze, im allgemeinen, brauchen nicht alle beide in Lösung zu sein, um einer doppelten Umsetzung statt zu geben, das eine von ihnen kann vollkommen unlöslich sein und der Umtausch der Bestandteile wird in gewissen Fällen[1] trotzdem bewerkstelligt werden können durch doppelte Umsetzung; — das Quecksilberkarbonat zersetzt sich sodann als unbeständige Verbindung, und das Quecksilberoxyd, das sich so bildet, giebt die basischen Salze, indem es sich mit dem gelösten Chlorid vereinigt.

Folgender Versuch spricht gegen diese Anschauungsweise: Ich habe drei Einschmelzröhren hergerichtet, deren jede dieselbe Menge Quecksilberchlorid und einige Stücke Marmor enthielt; die erste enthielt aufserdem eine gewisse Menge Wasser, die zweite ebensoviel Alkohol, die dritte endlich trockenen Äther. Die drei Röhren sind zusammen bei 96° während 120 Stunden in einem vertikalen Wasserbad erhitzt worden. Das in der wässerigen Lösung befindliche Marmorstück bedeckte sich mit einer gewissen Menge basischen Salzes, während die beiden anderen Lösungen unverändert waren. Die nämlichen Röhren habe ich ein zweites Mal während drei Stunden auf 110—125° erhitzt. Die Menge basischen Salzes in der wässerigen Lösung vermehrte sich, während in den beiden anderen Lösungen keine Veränderung vorgegangen war. Die Röhren wurden nun ein drittes Mal während neun Stunden auf 130—140° erhitzt. In der wässerigen Lösung bildete sich eine beträchtliche Menge basisches Salz, während sich in der ätherischen und in der alkoholischen[2] Lösung auch nicht die geringste Spur niedergeschlagen hatte.

---

[1] Malaguti, *Ann. Chim. Phys.* [3] 51, 328.

[2] Bei dieser Temperatur von ungefähr 135° wird der Äthylalkohol vom Sublimat angegriffen: die Flüssigkeit hat sich braun gefärbt. Beim Öffnen des Rohres entwich eine beträchtliche Menge gasförmiger Produkte; das Gas und die braune Flüssigkeit haben einen empyreumatischen Geruch, der an die Kondensationsprodukte des Acetons erinnert. Das Sublimat ist teilweise zu Kalomel reduziert worden.

Danach ist es also wahrscheinlich, dafs nicht der kohlensaure Kalk mit dem Quecksilberchlorid in doppelte Umsetzung tritt, sondern dafs das Wasser das wirkliche Reagens ist.

Ein anderer Versuch ist entscheidend. Ich habe Einschmelzröhren zugeschmolzen, die nur Quecksilberchlorid und Wasser enthielten; unter diesen Bedingungen genügt es, die Röhren während 48 Stunden auf 210° zu erhitzen, um nach der Abkühlung eine beträchtliche Menge mikroskopischer Krystalle eines schwarzen Oxychlorids zu erhalten. Diese finden sich auf der Oberfläche verstreut und noch besonders auf den Kanten der grofsen Tafeln von Sublimat, welche aus der heifsgesättigten Lösung auskrystallisiert sind. Die Mutterlaugen waren stark sauer.

Eine andere interessante Thatsache ist, dafs die elektrische Leitfähigkeit sehr verdünnter Sublimatlösungen sehr merklich mit der Zeit zunimmt. Eine frisch bereitete Lösung besitzt eine geringere Leitfähigkeit als dieselbe Lösung, wenn man sie in einer verkorkten Flasche zwei oder drei Tage sich selbst überläfst.

In der That hat im zweiten Falle die Hydrolyse sich zu vollziehen Zeit gehabt und sie ist vollständig; im ersten Falle dagegen hat die Lösung nicht die nötige Zeit gefunden, sich ins Gleichgewicht zu setzen. Und da die Leitfähigkeit der Salzsäure sehr grofs ist im Vergleich mit der des Quecksilberchlorids, ist eine Vermehrung der Leitfähigkeit die notwendige Wirkung der Hydrolyse.[1]

Die Hydrolyse der Quecksilberchloridlösungen wächst offenbar mit der Temperatur, das beweist uns die sehr beträchtliche Vermehrung der Menge des sich bildenden basischen Salzes; aber die Mengen in Freiheit gesetzter Basis bei verschiedenen Temperaturen können nicht zur Messung der relativen Mengen freier Salzsäure dienen, welche dieselben Lösungen, auf verschiedene Temperaturen erhitzt, einschliefsen; denn die Geschwindigkeiten, mit denen der Marmor von der Säure angegriffen wird, verändern sich mit der Temperatur und ebenso mit der Konzentration.

[1] Soweit das Gleichgewicht nicht erreicht ist, müssen die Lösungen von gleicher Konzentration, aber verschiedenem Alter in verschiedenem Grade dissoziiert sein. In der Chirurgie benutzt man häufig die wässerige Sublimatlösung als Antiseptikum. Diese Auflösungen sind sehr verdünnt, und die Apotheker haben die gute Angewohnheit, sie so zu bereiten, dafs sie die nötige Menge einer alkoholischen Lösung von bekanntem Titer mit Wasser mischen. Nach dem Vorhergehenden folgt, dafs der Alkohol allemal unumgänglich ist, wenn man die Lösung einige Zeit aufbewahren will, da dieselbe bei Gegenwart auch nur ganz geringer Mengen Alkohol relativ beständiger ist.

Infolge der Untersuchungen von ARRHENIUS,[1] von WALKER[2] und anderen ist man jetzt im Besitz von exakten Methoden zur Messung der Hydrolyse; diese Methoden bin ich gegenwärtig bestrebt, bei den Sublimatlösungen anzuwenden, — da ich jedoch für den Augenblick mit anderen Untersuchungen beschäftigt bin, habe ich geglaubt, mir die Priorität durch diese vorläufige Mitteilung wahren zu müssen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **5**, 16.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **4**, 319.

Lüttich, Institut de chimie générale, den 2. März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1895.

Systematische Gruppierung der chemischen Elemente.

Von

JULIUS THOMSEN.

Mit 1 Figur im Text.

Nachdem D. MENDELJEFF und LOTHAR MEYER vor 26 Jahren die Eigenschaften der chemischen Elemente als eine periodische Funktion der Atomgewichte dargelegt hatten, versuchte man in etwas verschiedener Art die Elemente derartig zu gruppieren, dafs diese Periodizität so vollständig wie möglich hervortreten konnte. Die ursprüngliche Form, welche sowohl MENDELJEFF als LOTHAR MEYER in ihren Tabellen zur Darlegung der Periodizität benutzten, enthielt die Elemente in Gruppen von 7 Gliedern (teilweise auch 10 Gliedern) verteilt, und die Tabellen enthielten 11 derartige Gruppen. Es zeigte sich aber bald, dafs diese starke Teilung der ganzen Anzahl Elemente nicht in völlig befriedigender Weise die gesuchte Periodizität darstellte, und die Tabellen wurden in der Art abgeändert, dafs nur die beiden ersten Gruppen die Anzahl von 7 Gliedern beibehielten, während die übrigen Elemente in 5 Gruppen mit je 17 Gliedern eingereiht wurden; jedoch waren von diesen 6 Gruppen nur die beiden ersten annähernd vollzählig. Aber auch diese Form hat ihre beträchtlichen Mängel; besonders ist es schwierig, für die Elemente der zahlreichen selteneren Erdarten einen dem Charakter des ganzen Systems angemessenen Platz zu finden, denn diese Körper sind nahe verwandt und deren Atomgewichte schliefsen sich nahe aneinander.

Mehr befriedigend scheint mir die von mir benutzte, in der unten folgenden Tabelle angegebene Gruppierung.

Es bedarf nur weniger Worte, um die Bedeutung dieser Gruppierung darzulegen. Wasserstoff bildet wie stets den Kopf der Tabelle; die übrigen Elemente sind in 3 Hauptgruppen verteilt, von welchen die erste zweimal 7 Elemente enthält, die zweite zweimal 17 und die dritte 31 Elemente, an welche sich wahrscheinlich noch eine entsprechende Reihe von 31 Elementen anreiht; jedoch sind von derselben bis jetzt nur zwei Elemente (Thor und Uran) bekannt.

Die beiden ersten Gruppen, welche jede zwei Reihen enthalten, entsprechen ganz der jetzt üblichen Gruppierung; dagegen zeigt die Tabelle einen wesentlichen Unterschied in der Zusammenstellung der übrigen Elemente in eine Reihe, beginnend mit dem elektropositiven Cäsium und schliefsend mit dem den elektronegativen Gliedern entsprechenden Metallen, vorläufig nur bis Wismut bekannt. Eine Teilung der Elemente dieser Gruppe in zwei oder mehrere Teile ist nicht möglich, wenn man überhaupt den Charakter der ganzen Gruppierung nach Valenz und elektrischem Charakter durchzuführen wünscht.

Die Tabelle zeigt nun in leicht überschaulicher Art die Verwandtschaft der Elemente. Vom Wasserstoff führen die Linien, welche die verwandten Elemente verbinden, einerseits zum elektropositiven Lithium, andererseits zum elektronegativen Fluor, und zwischen diesen beiden Gliedern gruppieren sich alsdann in bekannter Weise die übrigen Glieder der ersten Reihe. Die Glieder der zweiten Reihe der ersten Gruppe schliefsen sich in ebenfalls bekannter Weise jedes an ein verwandtes Glied der ersten; aber beim Übergang von der zweiten zur dritten Reihe, d. h. von der ersten zur zweiten Gruppe, wiederholt sich die schon beim Wasserstoff beobachtete Teilung, indem jedes Glied der zweiten Reihe mit zwei Gliedern der dritten verwandt ist, nämlich mit einem dem elektropositiven und einem anderen, dem elektronegativen Teil der dritten Reihe angehörenden Gliede. So wird Natrium mit Kalium und Kupfer, Magnesium mit Calcium und Zink, Aluminium mit Skandium und Gallium verwandt etc., schliefslich Chlor mit Mangan und Brom. Zurück bleiben dann drei Glieder der dritten Reihe (Eisen, Kobalt und Nickel). welche den Übergang vom Mangan zum Kupfer bilden.

Die vierte Reihe schliefst sich in bekannter Weise der dritten an, ebenso wie in der ersten Gruppe die zweite Reihe sich der ersten anschliefst. Beim Übergang von der zweiten zur dritten Gruppe findet nun ein ähnliches Verhalten statt wie beim Übergang von der zweiten Gruppe zur dritten. Auch hier scheint die Verwandtschaft der Elemente nach zwei Richtungen nachweisbar, teils in elektropositiver, teils in elektronegativer Richtung. Ebenso wie man vom Silicium der ersten Gruppe einerseits zum Titan, andererseits zum Germanium der zweiten Gruppe geführt wird, so gehen die Verwandtschaftslinien zwischen der zweiten und dritten Gruppe, z. B. vom Zirkonium einerseits zum Cerium mit dem Atomgewicht 140, andererseits zu einem noch nicht definitiv bestimmten Elemente

Systematische Gruppierung der chemischen Elemente.

Elektropositive Elemente.

H 1	Li	7.23	Na
	Be	9.24	Mg
	B	11.27	Al
	C	12.28	Si
	N	14.31	P
	O	16.32	S
	F	19.35_5	Cl

K	39.85	Rb
Ca	40.87	Sr
Sc	44.89	Y
Ti	48.91	Zr
V	51.94	Nb
Cr	52.96	Mo
Mn	55.—	—
Fe	56.102	Ru
Co	59.103	Rh
Ni	59.107	Pd
Cu	63.108	Ag
Zn	65.112	Cd
Ga	69.114	In
Gr	72.119	Sn
As	75.120	Sb
Se	79.125	Te
Br	80.127	J

Cs	133
Ba	137
La	138
Ce	140
Ne	141
Pr	144
—	—
Sm	150
—	—
Gd	156
Trb	160
—	—
Er	166
—	—
Thu	171
Yb	173
—	—
—	—
Ta	183
W	184
—	—
Os	191
Ir	193
Pt	195
Au	197
Hg	200
Tl	204
Pb	207
Bi	209
—	—
—	—

Elektronegative Elemente.

mit einem Atomgewicht von etwa 181. Zwischen diesen beiden Elementen gruppieren sich dann eine gröfsere Anzahl der den selteneren Erden entsprechenden Elemente, welche alle nahe Verwandtschaft zeigen, ebenso wie die mittleren Elemente der dritten Reihe vom Mangan zum Zink.

Viele der Elemente der fünften Reihe sind nur teilweise untersucht und ihre nächsten Verwandten in der vierten Reihe nicht sicher anzugeben; jedoch erblickt man verschiedene Analogien aufser den bekannten. Die Tabelle giebt durch punktierte Linien eine Andeutung, wie diejenige des Kadmiums mit dem Ytterbium (bekannt durch die eigentümliche Formel des Sulfats) etc.

Die in der Tabelle enthaltenen Atomgewichte sind selbstverständlich auf die nächsten ganzen Zahlen abgerundet und sollen nur zur Orientierung dienen. Von den Elementen der seltenen Erden habe ich in der Tabelle sämtliche aufgenommen, deren Atomgewicht in der von F. W. CLARKE[1] publizierten Atomgewichtstabelle enthalten sind.

Schliefslich möchte ich noch auf ein Kuriosum aufmerksam machen, nämlich dafs die Anzahl von Elementen in den einzelnen Reihen 1, 7, 17 und 31 durch

$$1 + 2.3 + 2.5 + 2.7$$

ausgedrückt werden kann. Wahrscheinlich ist dieses Auftreten der Primzahlen 1, 3, 5, 7 nur ein Zufall.

Obgleich die von mir hier mitgeteilte Tabelle sich wesentlich nur in der Gruppierung von den üblichen trennt, glaube ich doch, dafs dieselbe die bekannten Thatsachen, die sich aus dem periodischen Systeme ableiten lassen, in sehr übersichtlicher Art darbietet.

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* (1894) **16**, 3.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1895.

Über Metalltrennungen in einem mit Brom beladenen Kohlensäurestrome.

Von

P. Jannasch und Ed. Rose.

V. Mitteilung.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

1. Trennung von Wismut und Kobalt.

Die im nachstehenden beschriebenen quantitativen Metallbestimmungen bilden die Fortsetzung früherer analoger Trennungen des Wismuts, Zinns und Antimons von Blei und Kadmium. Die inzwischen von uns erreichten Vervollkommnungen der für das Destillationsverfahren erforderlichen Apparate gestatten jetzt ein weit leichteres Arbeiten, als dies in den ersten Anfängen der Brommethode möglich war.

Als Ausgangsmaterial nahmen wir reines metallisches Wismut und Kobaltammonsulfat. Anfänglich hatten wir Versuche mit Kobaltsulfat angestellt, dasselbe erwies sich jedoch wenig brauchbar, da es beim Trocknen an der Luft, sowie beim Aufbewahren zu leicht Wasser verliert und daher meistens zu hohe Resultate liefert.

Den von uns benutzten Apparat zeigt beistehende Figur 1.

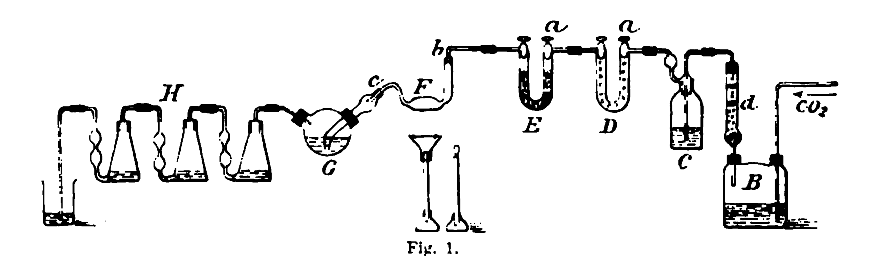


Fig. 1.

Aus einem Kippschen Apparat geht ein Kohlensäurestrom durch den Trockenapparat B und sättigt sich in der Flasche C mit Brom-

[1] Vergl. die früheren Mitteilungen in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3746; **25**, 124 und 736; **26**, 1422.

dämpfen, worauf er zum endgültigen Trocknen zwei U-Röhren *D* und *E* passiert, von denen die erste mit schwefelsäuregetränkten Glasperlen, die zweite mit Glaswolle zum Auffangen von mechanisch fortgerissenen Schwefelsäurespuren gefüllt ist. Beide Röhren sind mit Glashähnen versehen. Nun gelangt der Strom durch ein bei *b* eingeschliffenes Einleitungsrohr in das Destilliergefäfs *F*, welches die sulfurierte Substanz (s. unten) enthält. Das von *F* nach der Vorlage *G* gehende Verbindungsrohr ist bei *c* aufgeschliffen und besitzt eine kugelförmige Erweiterung, durch welche das Entwickelungsrohr, wie es Figur 2 zeigt, hindurchgeht. Diese Vorrichtung hat den Zweck, das Hineingelangen von Wismutbromid in die Schliffstelle zu vermeiden, aus welcher es sich nur schwer wieder völlig austreiben läfst. Die Vorlage *G* ist mit 150 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 10) gefüllt. Auf diese folgen drei VOLHARDsche Vorlagen mit eingeschliffenen Glasrohrstopfen, von denen die beiden ersten verdünnte Salpetersäure enthalten, während die letzte zur Absorption des überschüssigen Broms nur mit Alkohol beschickt ist. Ein Ableitungsrohr taucht in ein Becherglas mit etwas Alkohol.

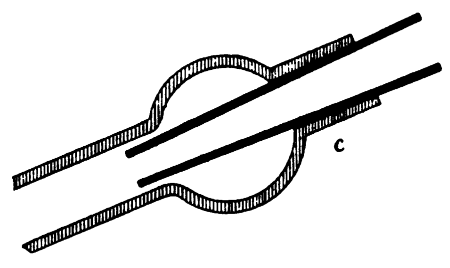


Fig. 2.

Die möglichst fein gepulverte Substanz wird entweder im Wägegläschen tariert (je 0.3—0.5 g), oder im Apparate selbst abgewogen. Zu letzterem Zwecke versieht man denselben mit einer Aufhängevorrichtung aus Platindraht. Man leitet nun über die Substanz einen trockenen Kohlensäurestrom[1] und erwärmt zuerst im Luftbade, dann, wenn nötig, direkt durch Fächeln mit einem Flachbrenner. Hierdurch wird alles Krystallwasser ausgetrieben und in dem gegebenen Falle auch der gröfste Teil des vorhandenen Ammonsalzes.[2] Ist

[1] Derselbe mufs sicher salzsäurefrei sein, weshalb man zweckmäfsig den oberen Teil des Chlorcalciumrohres *d* mit Doppelspatstückchen ausfüllt.

[2] Dasselbe wirkt aber keineswegs störend auf den Trennungsgang ein.

dieses geschehen, so wird die Substanz mit 3—5 g reinem Schwefelpulver[1] überschüttet und durch Schütteln möglichst innig damit gemischt, worauf die Erhitzung der Masse in einem trockenen Schwefelwasserstoffstrome erfolgt. Nach ruhigem Flusse des Gemisches sublimiert man den überschüssigen Schwefel ab und läſst im Schwefelwasserstoffstrome erkalten. Beim Schütteln und Klopfen fällt der Rückstand zu einem Pulver zusammen, welches man abermals mit überschüssigem Schwefel zur Wiederholung der ganzen Operation mengt. Nach dem Erkalten schaltet man das Rohr mit den Sulfiden in den Bromierungsapparat ein. Die Schliffstelle *c* kann eventuell mit einer Spur Vaselin bestrichen werden, meist sind indessen die Apparate so gut eingeschliffen, daſs man die Anwendung eines Einfettungsmittels besser vermeidet. Nun läſst man einen nicht zu langsamen Bromkohlensäurestrom über die Substanz gehen.[2] Ist alle Luft verdrängt, so erhitzt man durch Fächeln mit dem Flachbrenner. Es tritt sehr bald ein ruhiges Absublimieren zuerst von Bromschwefel, dann von Wismutbromid ein. Man thut gut, unter das rechtwinklige Eintrittsknierohr in entsprechender Entfernung ein kleines Flämmchen zu stellen, um dem Zurücksteigen von Wismutbromiddämpfen vorzubeugen. Geht die Hitze mit der Spaltflamme einmal zu hoch, so treten im Apparate schillernde Flitter von Kobaltbromür auf. Alsdann muſs man sofort den Strom abstellen und einige Augenblicke erkalten lassen. In dem Ableitungsrohre setzt sich das Wismutbromid als gelbbrauner Beschlag an. Diesen vertreibt man von Zeit zu Zeit, um beurteilen zu können, ob die Abdestillation beendet ist. Zeigt sich kein neuer Beschlag mehr bei weiterem Erhitzen, so schlieſst man den Kippschen Apparat ab, schaltet die Bromflasche aus, stellt die Verbindung von neuem her und läſst im Kohlensäurestrome erkalten. Hierauf nimmt man das Destillierrohr heraus, mengt den Inhalt desselben durch Schütteln gut durch und erhitzt ihn noch einmal kurze Zeit im Bromstrome, um sicher zu sein, daſs auch alles Wismutbromid vollständig übergegangen war. Bei dem Fächeln mit dem Flachbrenner muſs man vorsichtig zu Werke gehen, damit sich der Schliffstellenverschluſs nicht durch Anstoſsen des Brenners an das Rohr lockert. Das entstandene grüne Kobaltbromid ist bis auf einen schwarzen Rückstand

---

[1] Die Anwendung von jodhaltigem Schwefel war hier nicht erforderlich (vergl. weiter unten bei 3.).

[2] Derselbe muſs absolut frei sein von Wasser, Chlor und Salzsäure.

in Wasser leicht löslich. Letzterer wird von verdünnter Salzsäure schwer angegriffen, allein er löst sich bei Zusatz von rauchender Salpetersäure oder Königswasser. Das zurückbleibende Kobalt enthält kein Wismut, was man beweisen kann, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade eben zur Trockne verdampft und mit Wasser aufnimmt, wobei keinerlei Trübungen zu beobachten sind. Die stark verdünnte Lösung wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und mit einem möglichst geringen Überschusse von Natriumhydroxyd versetzt. Das abfiltrierte und mit heifsem Wasser ausgewaschene Kobalthydroxyd trockneten wir bei 75—80°, rieben es von dem Filter möglichst sorgfältig ab und veraschten das Filter für sich. Dann fügten wir den Kobaltniederschlag hinzu, glühten zur Konstanz und wogen ihn als Co_3O_4 und als Co.

Das Wismut aus den drei Salpetersäurevorlagen wird in eine Porzellanschale gebracht und auf dem Wasserbade behufs Wegtreibens des Broms etc. zur Trockne verdampft. Man löst hierauf mit verdünnter Salpetersäure und filtriert von etwas ausgeschiedenem Schwefel ab, dafür Sorge tragend, das Filter mit der warmen Säure so lange nachzuwaschen, bis ein auf dem Platinbleche verdampfter Tropfen keinen Rückstand mehr hinterläſst. Hierauf fällt man das Wismut mit einem Überschusse von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd und behandelt den ausfallenden Niederschlag, wie wir es schon früher[1] ausführlich beschrieben haben. Ist zum Lösen und Auswaschen des Filters sehr viel Säure verwendet worden, so thut man gut, die Lösung vor dem Fällen zur Verjagung des Säureüberschusses nochmals einzudampfen. Das im Platintiegel gewogene Wismutoxyd prüfe man stets auf ein etwaiges Vorhandensein von Kieselsäure.[2]

In dem Filtrate des Wismutniederschlages erhielten wir mit Schwefelammonium nicht eine Spur von Braunfärbung. Mithin war das von uns erhaltene Wismut frei von Kobalt. Das mit starker Salzsäure im Tiegel überschüttete Kobaltoxydoxydul wurde auf dem

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 14.

[2] Früher wurde das Wismut in dem erhaltenen Destillat durch Verdampfung desselben und Wägung des Rückstandes im Porzellantiegel bestimmt (vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 25, 124). Nach Auffindung der ausgezeichneten Fällungsmethode des Wismuts mit Wasserstoffsuperoxyd verdient die obige Behandlungsweise der Vorlageflüssigkeiten offenbar den Vorzug. Wir hoffen jedoch auch das ältere Verfahren durch endgültiges Ausglühen des bloſsen Verdampfungsrückstandes in einem Platintiegel entsprechend verbessern zu können.

Wasserbade eingetrocknet, sodann unter Zusatz von 2—3 Tropfen verdünnter Salpetersäure vollkommen klar gelöst und diese Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt. Es entstand hierbei nicht die mindeste Trübung, ebensowenig ein Niederschlag mit überschüssigem Ammoniak, ein Beweis von dem Freisein unseres Präparates an Wismutverunreinigungen.[1]

Analyse I. — 0.4518 g Bi + 0.4248 g $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ = 0.8766 angewandte Substanz gaben = 0.5042 g Bi_2O_3 = 0.4522 g Bi und 0.0864 g Co_3O_4 (Theorie = 0.0861 g). Auf die Gesamtmenge bezogen erhält man = 51.59 % Bi und 9.86 % Co_3O_4 (Theorie = 51.54 % Bi und 9.82 % Co_3O_4).

Analyse II. — 0.3578 g Bi + 0.4119 g $Co(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ = 0.7697 angewandte Substanz gaben = 0.4007 g Bi_2O_3 = 0.3594 g Bi und 0.0620 g Co (Theorie = 0.0613 g). Auf die Gesamtmenge bezogen erhält man = 46.69 % Bi und 8.06 % Co (Theorie = 46.49 % Bi und 7.96 % Co).

2. Trennung von Wismut und Nickel.

Diese Trennung erfolgt genau in derselben Weise wie diejenige von Wismut und Kobalt. Die nach der Brombehandlung im Glasrohr zurückbleibende krystallinische Nickelverbindung ist in Wasser schwer löslich, dagegen sehr leicht bei einem Zusatz von Säure. Auch hier war die Trennung eine vollkommene.

Analyse I. — 0.4565 g Bi + 0.4670 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ = 0.9235 g angewandte Substanz gaben = 0.5104 g Bi_2O_3 = 0.4578 g Bi und 0.0899 g NiO (Theorie = 0.0883 g). Auf die Gesamtmenge bezogen erhält man 49.57 % Bi und 9.73 % NiO (Theorie = 49.43 % Bi und 9.56 % NiO).

Analyse II. — 0.5384 g Bi + 0.5102 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ = 1.0486 g angewandte Substanz gaben = 0.5991 g Bi_2O_3 = 0.5374 g Bi und 0.0959 g NiO (Theorie = 0.0965 g). Auf die Gesamtmenge bezogen erhält man 51.25 % Bi und 9.15 % NiO (Theorie = 51.34 % Bi und 9.20 % NiO).

---

[1] Wir möchten hier nicht unerwähnt lassen, daſs die Wägung des Kobalts in der Form von Metall durch Wasserstoffreduktion nur dann brauchbare Werte giebt, wenn das im Kippschen Apparate entwickelte Gas absolut rein ist. Wir benutzen zur Erreichung dieses Zweckes nur chemisch reines Zink und platinchloridhaltige Schwefelsäure (1 : 4) und waschen das Gas vor seinem eigentlichen Eintritte in einen sauberen Trockenapparat (am Ausgange mit festem Kalihydrat) durch Lösungen von Blei (alkalisch), Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Aber auch diese Vorsichtsmaſsregeln erweisen sich bei raschen Strömen als nicht ausreichend genug, weshalb wir am Schluſs noch eine ca. 15 cm lange Kupferdrahtnetzspirale vorlegen, welche sich in einem auf beiden Seiten ausgezogenen Kaliglasrohr befindet und in einem Gasbrennerofen zur Hälfte mäſsig stark und zunächst dem Roseschen Tiegel nur ganz gelinde erhitzt wird. Endlich ist es praktisch, zum Einleiten des Wasserstoffes ein im kurzen Schenkel mit Kugelerweiterung versehenes Kaliglasrohr anzuwenden, das bis in die Tiegelmitte hineinreicht.

3. Die Trennung des Zinns und Antimons von Blei und Kupfer.

Von P. JANNASCH und R. NIEDERHOFHEIM.

Diese quantitativen Trennungen auf dem Wege der trockenen Destillation sind von uns der Abwechselung und des Vergleiches wegen in einem längeren Einschliffrohr aus Kaliglas ausgeführt worden in Verbindung mit der durch Fig. 3 illustrierten Absorptionsvorrichtung. Das betreffende Rohr besitzt eine Gesamtlänge von 34.5 cm bei einer Innenweite von 15 mm und einer Glasdicke von 1 mm. Der stumpfwinklig abgebogene Teil desselben beträgt 19.5—20 cm, wovon auf das feste Obenende 5 cm bei $4^3/_4$—5 mm Lichtenweite am Endpunkte kommen, während das ca. 15 cm lange Aufschliffrohr oben 10 und unten 8 mm Weite hat. Die Schliffstelle[1] selbst mifst 23 mm und ragt 2.5 cm aus dem Verbindungs-

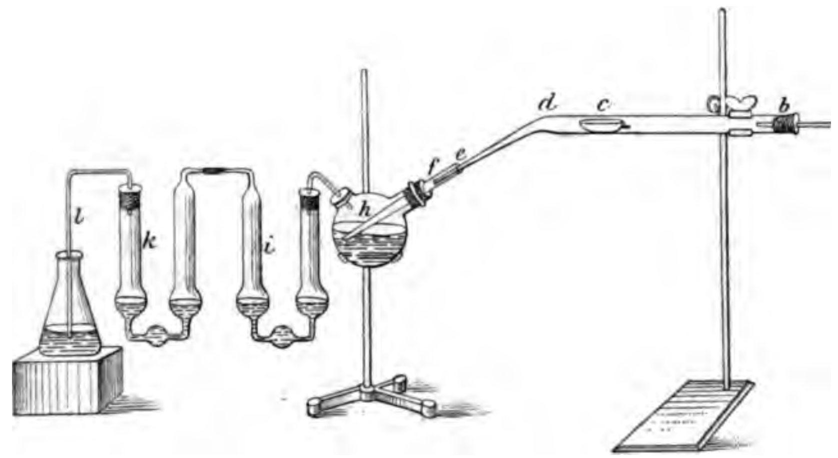


Fig. 3.

kork hervor. Das die angewandte Substanz enthaltende, 7.2 cm lange (ohne Griff) und mindestens 5 ccm Raum fassende Porzellanschiffchen *c* steht von der Bugstelle *d* 7.5 cm entfernt, so dafs für den leeren Teil der Röhre 18—19 cm verbleiben. Die Stelle der VOLHARDschen Absorptionskölbchen wird durch zwei PÉLIGOT-Röhren ersetzt, während den Schlufs des Ganzen ein mit Natronlauge beschickter Erlenmeyer bildet. Die Vorlagen *h*, *i* und *k* enthalten

[1] Wir empfehlen auch hier die Anbringung einer Kugelerweiterung wie bei 1 als eine ganz wesentliche Verbesserung für die Abdestillation der flüchtigen Bromide.

verdünnte Salpetersäure (1 : 5). Obige Absorptionsvorrichtung ist leicht zu beschaffen und vollkommen ausreichend, die bei den Metalltrennungen in 1 und 2 empfohlene Art aber angenehmer im Gebrauch und in jeder Hinsicht fehlerfrei. Die der Bromierung vorausgehende Sulfurierung des vorliegenden Gemenges erfolgte hier stets unter Benutzung von jodhaltigem Schwefel.[1] Das zur Bromierung dienende Brom mufs chlor- und wasserfrei, der Kohlensäurestrom salzsäurefrei sein.[2]

a. Trennung von Zinn und Blei.[3]

Angewandt wurden zu dieser Trennung Bleinitrat und Zinnsäureanhydrid (vorher ausgeglüht). Wir fanden hierbei alle schon früher gemachten Angaben vollkommen bestätigt. Das Bleinitrat spritzt sehr leicht bei der Sulfurierung, was sich aber vermeiden läfst, wenn man es vor der Abwägung sehr fein pulvert. Die Sulfurierung wurde der Sicherheit wegen stets zweimal vorgenommen. Die Bromierung erfolgt nun, wie wir es näher in 1 beschrieben haben. Das im Schiffchen zurückbleibende geschmolzene Bleibromid kann bereits als solches gewogen werden. Dasselbe mufs sich vollständig klar in frischem Chlorwasser auflösen. Zur Kontrolle fällt man das Blei am besten aus dieser Lösung mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, um es schliefslich als Bleioxyd im Platintiegel zu bestimmen.[4] Das so erhaltene Oxyd darf bei seiner Lösung in verdünnter Salpetersäure keinen Rückstand von Zinnsäure hinterlassen.

b. Trennung von Zinn und Kupfer.

Je 0.35—0.5 g zerriebener Kupfervitriol und Zinnoxyd wurden zunächst nach der Abwägung im Porzellanschiffchen gemengt, eine Stunde auf 150—170° erhitzt, darnach zweimal sulfuriert und schliefslich im Bromstrome geglüht. Zuerst geht wesentlich Bromschwefel über, dem rasch das sehr flüchtige Zinnbromid folgt. Nach etwa einer halben Stunde fängt die Substanz im Schiffchen zu schmelzen an und die Dampfbildung hört nach und nach auf, wodurch sich das Ende der Reaktion anzeigt. Es ist ratsam, jetzt den Bromentwickler auszuschalten und einige Zeit nur trocken Kohlensäure

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1422.

[2] Vergl. die eingangs citierten Abhandlungen.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1424.

[4] *Diese Zeitschr.* **8**, 302. Die Bestimmung als Bleisulfat dauert jedenfalls länger.

durch den Apparat zu leiten, um danach die Vorlagenflüssigkeit ohne zu starke Belästigung durch Bromdämpfe sammeln zu können. Die in einer grofsen Porzellanschale vereinigten Lösungen von *h*, *i* und *k* werden zunächst bis auf ein kleines Volumen eingedampft, dann zusammen mit der ausgeschiedenen Zinnsäure in einen gröfseren gewogenen Berliner Porzellantiegel von 40—45 ccm Inhalt gebracht, auf dem Dampfbade von Wasser und im offenen Luftbade von Schwefelsäure befreit, worauf man den Rückstand von Zinnsäure bis zur Gewichtskonstanz glüht, nötigenfalls unter einer vorausgehenden Durchfeuchtung mit konz. Salpetersäure. Hält man unter gegebenen Verhältnissen die Fällungsmethode zur Bestimmung des Zinns für unfehlbarer, so übersättigt man die erhaltene Lösung (unmittelbar nach deren Aufsammlung) mit Ammoniak, fügt überschüssiges Ammonsulfid hinzu und säuert wieder mit verdünnter Salzsäure an. Das ausgeschiedene Zinnsulfid wird filtriert, mit schwefelwasserstoffhaltigem fünfprozentigen Ammonnitrat gewaschen, getrocknet, geglüht und als Zinndioxyd gewogen.

Das im Schiffchen befindliche Kupferbromid löst man in verdünnter absolut reiner Salpetersäure und dampft diese Flüssigkeit in einem geräumigen Porzellantiegel so lange unter erneuter Aufnahme des restierenden Salzes mit der konz. Säure ein, bis alles Bromid vollständig in Nitrat verwandelt ist, worauf man glüht (anfänglich im offenen Luftbade) und wägt; oder man fällt die ursprüngliche salpetersaure Lösung direkt mit Natron in der Kochhitze etc. Eine direkte Wägung des Kupfers im Schiffchen ist unmöglich, da es nicht in der Form von reinem Bromid zurückbleibt, sondern vermischt mit gewissen Mengen von Bromür.

Analyse. — 0.4132 g SnO_2 + 0.4132 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0.8264 g angewandte Substanz lieferten = 0.4140 g SnO_2 und 0.1302 g CuO (Theorie = 0.1314 g). Auf die gesamte angewandte Substanz bezogen ergiebt sich hieraus:

Gefunden:	Berechnet:
SnO_2 = 50.10 %	50.00 %
CuO = 15.76 %	15.90 %.

c. Trennung von Antimon und Blei.

Bei der Sulfurierung des hier zur Verwendung gelangten Gemisches von Antimonpulver und Bleinitrat mufs man entsprechend vorsichtiger verfahren als bei der vorherigen Trennung, weil sich sonst minimale Mengen von Schwefelantimon verflüchtigen können, erkenntlich an kleinen rötlichen Flecken im Rohr. Am besten stellt man eine möglichst kleine Flamme unter das in der Mitte der Röhre


LIBRARY OF THE

befindliche Schiffchen und verjagt den überschüssigen Schwefel ganz langsam. Obwohl sich das metallische Antimon leichter als geglühtes Zinndioxyd sulfuriert, ist trotzdem anzuraten, die Sulfurierung der angewandten Substanz auch hier zu wiederholen und überhaupt, der eben erwähnten geringen Flüchtigkeit des Schwefelantimons halber, in demselben Rohr vorzunehmen, worin man später bromiert. Das gebildete Antimonbromid geht sehr leicht als gelber Dampf über und löst sich in der Vorlage völlig auf. Man erhitzt so lange, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Sollten sich geringe Mengen von nichtflüchtiger Antimonverbindung im Rohr selbst irgendwo festsetzen, so entfernt man dieselben am besten mit bromhaltiger Salpetersäure. Die Vorlageflüssigkeiten werden genau so behandelt, wie wir es in erster Linie bei dem Zinn näher angegeben haben. Nach dem Abrauchen aller überschüssigen Schwefelsäure mufs man den Rückstand zwei- bis dreimal mit starker rauchender Salpetersäure von 1.5 D. eintrocknen, ehe man glüht und als Antimonylmetaantimoniat wägt. Hat man das Antimon aus den vereinigten Vorlageflüssigkeiten als Antimonsulfid abgeschieden (vgl. bei b), so führt man alsdann diese auf einem Filter gesammelte und mit einer $5^0/_0$igen schwefelwasserstoffhaltigen Ammonnitratlösung ausgewaschene Fällung auf die folgende Weise in Sb_2O_4 über. Man trocknet zunächst den Niederschlag gut bei mäfsiger Hitze (80—90°), giebt ihn recht vollständig von dem Filter losgelöst in einen grofsen Porzellantiegel und extrahiert schliefslich das auf einer Uhrschale ausgebreitete Filter mit einer kleinen, im Reagensrohr zum Kochen erhitzten Menge Ammonsulfid[1] unter Nachwaschung mit der Spritzflasche. Nun wird die Flüssigkeit im Tiegel, welcher bei geschickter Ausführung der Manipulation etwa bis zu zwei Drittel davon angefüllt ist, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, worauf man denselben in ein Glasdreieck über darunter befindliche rauchende Salpetersäure von 1.5 D. stellt und das Ganze mit einem Becherglase bedeckt 6—12 Stunden ruhig stehen läfst. Die zur allmählichen Oxydation des Schwefelantimons bestimmte Salpetersäure befindet sich zweckmäfsig in einer Krystallisierschale und letztere selbst auf einem flachen Porzellanteller. Am Ende überschüttet man das entstandene völlig weifse Dioxyd direkt mit der starken Säure, verdampft auf dem Wasserbade, jagt die überschüssige Schwefelsäure im Luftbade fort, glüht und wägt bis zur Gewichtskonstanz, event. unter erneutem Zusatz von etwas Säure u. s. f.

[1] Frisch aus reinem Ammoniak zu bereiten.

Eine Überführung des mit Salzsäure gefällten und nur mit warmem Schwefelwasserstoffwasser gewaschenen Gemisches von $Sb_2S_3+Sb_2S_5+S$ in reines Sb_2S_3 kann gleichfalls in einem Porzellantiegel geschehen, indem man es wie oben in denselben bringt, alsdann das Wasser verdampft, mit einem durchbohrten Deckel verschliefst und im Kohlensäurestrome bei Luftbadtemperatur[1] erhitzt, bis kein Schwefel etc. mehr entweicht.

Das im Schiffchen zurückgebliebene Bleibromid wird wie früher beschrieben weiter verarbeitet.

Analyse. — 0.4294 g Sb + 0.3642 g $Pb(NO_3)_2$ = 0.7936 g angewandte Substanz gaben = 0.5419 g Sb_2O_4 = 0.4283 g Sb und 0.2446 g PbO (Theorie = 0.2453).

Gefunden:	Berechnet:
Sb = 54.11 %	53.97 %
PbO = 30.82 %	30.91 %

d. Trennung von Antimon und Kupfer.

Zur Verwendung gelangte ein Gemisch von metallischem Antimon und von Kupfervitriol. Nach der Vertreibung des Wassers und der Sulfurierung leitet man so lange Brom über die erhitzte Substanz, bis das zurückbleibende Bromkupfer geschmolzen ist und sich keine Antimonbromiddämpfe mehr entwickeln. Man vermeide bei dem Destillationsprozesse jede unnötige Überhitzung, da das Kupferbromid etwas flüchtiger ist als das Bleibromid.

Analyse. — 0.3864 g Sb + 0.5186 g $CuSO_4.5H_2O$ = 0.9050 g angewandte Substanz gaben 0.4882 g Sb_2O_4 = 0.3858 g Sb und 0.1634 g CuO (Theorie = 0.1650).

Gefunden:	Berechnet:
Sb = 42.68 %	42.69 %
CuO = 18.05 %	18.23 %

Die von uns im Obigen aufgeführten Analysenbeispiele dürften die Ausführbarkeit und Richtigkeit der Sulfidbromierungsmethode zur Genüge darthun. Sie hat insofern noch den Charakter des Neuen, als es sich hierbei um quantitative Trennungen handelt, bei welchen weder ein Lösen des angewandten Gemisches, noch eine darauffolgende Ausfällung stattfindet; es sind also in ihrem Grundprinzip Analysen ohne Auflösung, Fällung und Filtration, welche in letzter Linie nur Verdampfungen und Glühoperationen erfordern. Freilich ist dieses Ideal nicht immer praktisch erreich-

[1] Wir bedienen uns hierzu entsprechend grofser Nickelbecher und eines Fletcher-Flachbrenners (vgl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1497). Am geeignetsten erwiesen sich hohe Meifsener Tiegel von 45 oder 65 ccm Inhalt, deren Deckel wir mit einer Durchbohrung versehen liefsen.

bar, was einerseits in den die Analyse begleitenden Nebenumständen wie Abfiltrieren von Beimengungen (SiO_2 etc.) begründet liegt, andererseits bis auf weiteres in der Bevorzugung der genauesten und sichersten Bestimmungsform des flüchtigen oder des nichtflüchtigen Metalles, wie derjenigen des Wismuts durch Ausfällung als Hyperoxydhydrat, gegenüber dem bloſsen Abdampfungs- und Ausglühverfahren. Wir haben auch noch weitere Versuche unternommen zur Aufklärung der mit der Brommethode im Zusammenhange stehenden Verhältnisse, z. B. der Möglichkeit einer direkten Verflüchtigung von fein gepulvertem Antimon, Arsen etc. in einem Bromstrome, allein mit negativem Ergebnis. Bei dem Arsen ist die trockene Sulfurierung ausgeschlossen, da sich dessen Sulfide bei der Temperatur des siedenden Schwefels verflüchtigen. Indes bietet diese Eigenschaft wiederum ein Mittel dar, um das Arsen von Blei, Kupfer u. s. f. indirekt zu trennen. Die vorliegende Substanz wird alsdann mehrmals mit reinem Schwefel im trockenen Schwefelwasserstoffstrome erhitzt, das entstehende Arsensulfid zugleich mit dem überschüssigen Schwefel vertrieben und das restierende nicht flüchtige Metallsulfid für sich weiter verarbeitet. Durch eine besondere Behandlung der flüchtigen Anteile mit Schwefelkohlenstoff, Ammoniak etc. läſst sich auch das Arsen zum Zwecke seiner Wägung daraus quantitativ isolieren.

Was nun den zu benutzenden Apparat anlangt, so geben wir im allgemeinen dem in 1 beschriebenen Doppelknierohr gegenüber der Langröhre den Vorzug. Die letztere wird sich indessen vorteilhaft bei Antimontrennungen verwerten lassen. Auſserdem ist es rationeller, die Bromierung mit dem Spaltbrenner vorzunehmen, während dieses bei der Sulfurierung weniger notwendig erscheint.

Gegenwärtig sind wir damit beschäftigt, den Sulfurierungs- und den Bromierungsprozeſs dadurch zu vereinigen, daſs wir über die gegebene Substanz unter Erwärmen einen schwefelbromidhaltigen Kohlensäurestrom leiten. Auſserdem haben wir Destillationsversuche bei bestimmten Temperaturen angestellt, wozu wir uns eines besonderen, aus Nickelmetall hergestellten geschlossenen Luftbades bedienen.

Heidelberg, Univ.-Laboratorium, April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1895.

Über die spezifische Wärme des Wasserstoffsuperoxyds.

Von

W. Spring.

Die spezifische Wärme des Wasserstoffsuperoxyds ist noch unbekannt, wenigstens findet man in der Litteratur keine Notiz über diesen Gegenstand. Diese Lücke ist ohne Zweifel in den Schwierigkeiten begründet, die, wie man stets geglaubt hat, die Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds in reinem Zustande macht, bis R. Wolffenstein die Möglichkeit gezeigt hat, diesen Körper durch fraktionierte Destillation zu reinigen.

Für eine frühere Arbeit[1] hatte ich eine sehr grofse Menge Wasserstoffsuperoxyd dargestellt und nahm mir nun vor, hiervon einen Teil für einen Versuch zur Bestimmung seiner spezifischen Wärme zu benutzen. Die Kenntnis dieser Gröfse kann dazu beitragen, uns über die Konstitution dieses eigenartigen Körpers aufzuklären. Nun hängt die spezifische Wärme einer Flüssigkeit, wie de Heen[2] gezeigt hat, grofsenteils von der mehr oder weniger vollständigen Entbindung der Energie ab, die sich in latentem Zustande in den Elementen findet. Wir werden später sehen, wie diese Voraussetzung für das Wasserstoffsuperoxyd zutrifft. Jetzt gehe ich zu einer kurzen Schilderung der möglich gewesenen Messungen über.

Methode. Der Versuch hat mir gezeigt, dafs das wasserfreie Wasserstoffsuperoxyd sich in Wasser mit beträchtlicher Wärmeentbindung löst; infolgedessen konnte die Mischungsmethode nur angewandt werden, wenn man jede unmittelbare Berührung des Wasserstoffsuperoxyds mit dem Wasser verhindert; aufserdem macht es jene sehr schwierig, die Änderungen der spezifischen Wärme für aufeinanderfolgende Temperaturintervalle zu beobachten. Diese beiden Beweggründe haben mich bestimmt, die Strahlungsmethode anzuwenden. Diese führt bekanntermafsen bei flüssigen Körpern zu genügenden Resultaten, da es immer möglich ist, die bei den Flüssig-

---

[1] *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 424.
[2] *Bull. Acad. Belg.* (1882) [3] 8, No. 8.

keiten mangelnde Leitfähigkeit durch die Arbeit eines Rührers zu ersetzen.

Die Versuche sind stets mit dem nämlichen Volum von 10 ccm vorgenommen worden. Das die Flüssigkeit enthaltende Gefäſs war notwendigerweise von sehr dünnem Glase, und in der Mitte eines geschwärzten Behälters aufgehängt, dessen Temperatur mittels strömenden Wassers auf + 12.3° konstant gehalten wurde.

Das in die Flüssigkeit tauchende, geprüfte Thermometer war in $^1/_{20}{}^0$ eingeteilt. Die Dauer der Erkaltung von 5 zu 5° wurde mittels eines Chronographen gemessen, und zwar von 50 bis zu 20°.

Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgte nach der wohlbekannten Formel:

$$\frac{P\,C + p}{P_1 C_1 + p} = \frac{t}{t_1}.$$

Der Wert der Constante p, welche die Wärme des Glasgefäſses und eines Teiles des Thermometers und Rührers darstellt, ist für jedes Intervall von 5° bestimmt worden, indem nacheinander 10 g reines Wasser und 137 g Quecksilber, deren spezifische Wärme wohl bekannt sind, in den Apparat gebracht wurden.

Resultate. Die Bestimmung der spezifischen Wärme des trocknen Wasserstoffsuperoxydes und ebenso der über 80% Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden wässerigen Lösungen ist miſslungen. Wenn man Wasserstoffsuperoxyd in einem Glasgefäſs auf 60° erwärmt, entwickeln sich fortwährend Sauerstoffblasen. Wenn man dann die spezifische Wärme von Grad zu Grad miſst, zeigt sich, daſs diese sich erhöht und zwar um 1—2% ihres Anfangswertes, wenn die Temperatur von 50—20° herabgeht; auſserdem ist ihr Wert ca. um 15% höher als der einer Superoxydlösung von geringerem Gehalt, wenn man die spezifische Wärme des Wassers von der der Lösung abzieht. Diese Anomalien erklären sich leicht, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daſs sich das Wasserstoffsuperoxyd im Kalorimeter stetig zersetzt. Man miſst dann nicht nur seine eigene spezifische Wärme, sondern auch die, welche durch seine Umwandlung in Wasser + Sauerstoff frei wird: THOMSEN hat nun gezeigt, daſs die durch die Gleichung:

$$H_2O_2 = H_2O + O$$

ausgedrückte Zersetzung von einer Entbindung von 23 059 Kalorien begleitet ist. Die Substanz wird also eine Wärmequelle und eignet

sich nicht zu einer Messung der spezifischen Wärme. Die zahlreichen Versuche, die ich anstellte, um die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds aufzuhalten, haben keinen Erfolg gehabt, aber ich konnte ohne Schwierigkeiten die spezifische Wärme von Lösungen mit verschiedenem Gehalte messen. Da die Kenntnis dieser speziellen Werte von Nutzen ist, will ich sie hier angeben.

Für jede Lösung habe ich vier Reihen von Beobachtungen angestellt, und als Grundlage der Berechnung habe ich die von v. Münchhausen[1] gegebenen Werte für die spezifische Wärme des Wassers angenommen.

Die erste Kolonne der folgenden Tabellen giebt die Temperaturintervalle, die zweite die spezifische Wärme der Lösungen S und die dritte enthält die spezifische Wärme C des Wasserstoffsuperoxyds, die berechnet worden ist, indem ich die spezifische Wärme des in den Lösungen enthaltenen Wassers abzog. Die Zahlen unter C würden also die spezifische Wärme angeben, wenn die spezifische Wärme der Lösung gleich der Summe der spezifischen Wärme ihrer Bestandteile wäre — was jedoch nicht unbedingt der Fall zu sein braucht.

Lösung No. 1.

(10 ccm oder 13.6440 g, enthaltend 10.1700 g H_2O_2 und 3.4740 g H_2O, also 74.54 %.)

	T	S	C
	50—45°	0.7887	0.6939
	45—40°	0.7865	0.6944
	40—35°	0.7854	0.6936
	35—30°	0.7838	0.6944
	30—25°	0.7821	0.6906
	25—20°	0.7802	0.6890
Mittel	50—20°	0.7845	0.6893

[1] Landolt und Börnstein, Tabellen (1894), S. 331.

Lösung No. 2.

(10 ccm oder 13.3634 g, enthaltend 9.5600 g H_2O_2 und 3.8034 g H_2O, also 71.54 %.)

	T	S	C
	50—45°	0.7629	0.6879
	45—40°	0.7684	0.6832
	40—35°	0.7645	0.6800
	35—30°	0.7616	0.6755
	30—25°	0.7566	0.6693
	25—20°	0.7548	0.6677
Mittel	50—20°	0.7615	0.6789

Lösung No. 3.

(10 ccm oder 12.7644 g, enthaltend 7.7200 g H_2O_2 und 5.0444 g H_2O, also 60.48 %.)

	T	S	C
	50—45°	0.7846	0.6307
	45—40°	0.7828	0.6290
	40—35°	0.7815	0.6289
	35—30°	0.7800	0.6271
	30—25°	0.7784	0.6257
	25—20°	0.7766	0.6243
Mittel	50—20°	0.7806	0.6276

Lösung No. 4.

(10 ccm oder 11.3612 g, enthaltend 3.8910 g H_2O_2 und 7.4702 g H_2O, also 34.25 %.)

	T	S	C
	50—45°	0.8844	0.6238
	45—40°	0.8826	0.6225
	40—35°	0.8828	0.6212
	35—30°	0.8791	0.6206
	30—25°	0.8772	0.6190
	25—20°	0.8753	0.6175
Mittel	50—20°	0.8802	0.6208

Lösung No. 5.

(10 ccm oder 11.0550 g, enthaltend 3.3820 g H_2O_2 und 7.6730 g H_2O, also 30.59 %.)

	T	S	C
	50—45°	0.9564	0.8117
	45—40°	0.9538	0.8079
	40—35°	0.9523	0.8077
	35—30°	0.9503	0.8061
	30—25°	0.9483	0.8039
	25—20°	0.9460	0.8019
Mittel	50—20°	0.9512	0.8065

Schlüsse.

Wenn man die Mittelwerte von S vergleicht, sieht man, dafs die spez. Wärme der Lösungen zuerst geringer wird, wenn die Wassermenge wächst, um sich dann wieder zu erhöhen: die Lösung von 71.54 % Gehalt hat die kleinste spez. Wärme. Die Ursache dieses Minimums ist leichter zu ergründen, wenn man die Werte C vergleicht, welche nach Obigem die Wärme der Lösungen nach Abzug der spez. Wärme der anwesenden Wassermenge darstellen. Die Lösung No. 1, die superoxydreichste, giebt für C einen hohen Wert, der weniger mit der Temperatur abnimmt, als die folgenden. Sie unterliegt also wahrscheinlich noch einer Zersetzung, so dafs die angezeigte Wärme C, die Summe der spez. Wärme plus der durch die Reaktion $H_2O_2 = H_2O + O$ entwickelten Wärme darstellte; sie giebt also nur annähernde Kenntnis der spez. Wärme. Wenn diese Annahme richtig ist, wird man den kleinsten Wert von C für den durch die Zersetzung des Körpers wenigst beeinflufsten ansehen müssen. Nun giebt uns diesen kleinsten Wert die Lösung No. 4. deren Titer mit 34.25 % klein genug ist, um dem Körper Beständigkeit zu verleihen. Man hat alsdann den Mittelwert $C = 0.6208$ mit der Differenz 0.0063 zwischen den Grenzen der Beobachtungstemperaturen.

Wenn jedoch der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd sich noch mehr erniedrigt (Lösung No. 5) sieht man, dafs die spez. Wärme beträchtlich wächst: sie steigt von 0.6208 auf 0.8065. Da eine Zersetzung hier ausgeschlossen ist, wenn sie nicht schon für die vierte Lösung angenommen wurde, wird man daraus schliefsen

müssen, dafs die Wasserstoffsuperoxydlösung in Bezug auf ihre spez. Wärme sich verhält, wie die wässerige Alkohollösung, für welche die spez. Wärme gröfser ist, als die Summe der spez. Wärmen der Bestandteile.

Die unmittelbare Folgerung aus dieser Beobachtung ist, dafs die Zahl 0.6208 überhaupt nur eine obere Grenze der spez. Wärme des Wasserstoffsuperoxyds darstellen kann.

Ist dem so, dann ist es von grofsem Interesse, diese Zahl mit derjenigen zu vergleichen, die man beim Wasserstoffsuperoxyd erhält durch Anwendung des Gesetzes von WOESTYN über die spez. Wärme der zusammengesetzten Stoffe. Dieses von REGNAULT früher bestätigte Gesetz nimmt an, dafs die einfachen Stoffe die nämliche Wärmemenge zur Erwärmung verlangen, gleichgültig ob sie frei oder in Verbindungen der gleichen Art gebunden sind. Man hätte z. B. für ein Oxyd von der Formel R_mO_n, dessen spez. Wärme C wäre:

$$R_mO_n \times C = mRc_1 + nOc_2,$$

wenn c_1 und c_2 die entsprechenden Wärmen der Elemente sind.

Diese Formel hat zur Berechnung der unbekannten spez. Wärme des Sauerstoffs gedient; man fand so 0.328 im Mittel.[1]

Wenn man nach diesen Daten die spez. Wärme des Wasserstoffsuperoxyds mit der des Wassers vergleicht, wird man folgende Gleichungen aufstellen:

$$H_2O \times 1 = 2H \times c_1 + O \times 0.328;$$
$$H_2O_2 \times x = 2H \times c_1 + 2O \times 0.328;$$

wenn man in diesen Gleichungen $2H \times c_1$ eliminiert, erhält man

$$H_2O_2 \times x = H_2O \times 1 + O \times 0.328,$$

und, indem man den Wert der Moleküle H_2O_2 und H_2O einsetzt, ebenso den des Sauerstoffatoms:

$$34 \times x = 18 \times 1 + 16 \times 0.328, \text{ endlich:}$$
$$x = 0.6840.$$

Diese Zahl ist, wie man sieht, gröfser als die Zahl 0.6208, die der Versuch uns als eine obere Grenze der spez. Wärme des Wasserstoffsuperoxyds gegeben hat; hieraus folgt notwendig, dafs der

[1] Zum Beweis betrachten wir das Kupferoxyd CuO; für dieses ist $C = 0.1420$ und $c_1 = 0.0932$; man hat also $CuO \times 0.1420 = Cu \times 0.0932 + O \times c_2$, oder $79 \times 0.1420 = 63.4 \times 0.0932 + 16 \times c_2$, hieraus: $c_2 = 0.335$.

Energieinhalt des Wasserstoffsuperoxyds kleiner ist, als der des Wassers, d. h. dafs H_2O und H_2O_2 keine Gruppe bilden, auf die das Gesetz von Woestyn Anwendung finden kann.

Kurz zusammengefafst: die Thatsachen zeigen übereinstimmend einerseits den unvollständigen Verbrauch der potentiellen chemischen Energie der Elemente H_2 und O_2 in ihrer Verbindung H_2O_2 und andererseits beweisen sie den oben angeführten Satz von de Heen, nach dem die Änderungen der spez. Wärme der Flüssigkeiten abhängen von der „Dissoziation" oder dem chemischen Zerfall.

Liège, Institut de chimie générale, 3. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1895.

Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Metalljodide.

Von

KARL SEUBERT und KARL GAAB.[1]

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

Mit 5 Kurventafeln im Text.

Vor einiger Zeit wurde die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid und Jodwasserstoff in ihrem Verlaufe unter verschiedenen Versuchsbedingungen näher untersucht.[2] Eine Ausdehnung der Arbeit auf Ferrisulfat und Ferriacetat an Stelle des Chlorides hatte dann gezeigt,[3] dafs die Natur der an das Eisen gebundenen Säure von grofsem Einflusse auf die Menge des in freiem Zustande abgeschiedenen Jodes ist und zwar, wenn aus den wenigen untersuchten Fällen ein allgemeiner Schlufs schon gezogen werden darf, in dem Sinne, dafs die Menge des freien Jodes mit der Avidität der im Ferrisalze vorhandenen Säure wächst. Es lag nun nahe, den Verlauf der Reaktion auch für andere Jodide als die obengenannten zu untersuchen, um so ein Urteil zu gewinnen, ob und welchen Einflufs die Natur der als Jodid vorhandenen Base auf die Menge des freiwerdenden Jodes ausübt.

Da die zur Untersuchung gelangenden Jodide die Bedingung einerseits einer genügenden Wasserlöslichkeit, andererseits einer hinreichenden Beständigkeit erfüllen mufsten, so dafs störende Nebenwirkungen nicht zu befürchten waren, so konnte die Zahl der in Frage kommenden keine gar grofse sein. Es wurden untersucht aus

Fam. I, Gruppe A: die Jodide von Lithium, Natrium, Kalium und Ammonium;

Fam. II, Gruppe A: die Jodide von Magnesium, Calcium, Strontium und Baryum;

Fam. II, Gruppe B: die Jodide von Zink und Kadmium;

Fam. VII, Gruppe A: Manganjodür;

Fam. VIII: Eisenjodür.

---

[1] KARL GAAB, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Metalljodide.* Inaug.-Dissertation, Tübingen 1894.

[2] K. SEUBERT und A. DORRER, *Diese Zeitschr.* 5, 339 und 411.

[3] K. SEUBERT und R. ROHRER, *Diese Zeitschr.* 7, 137.

Die titrierten Lösungen.

Als Grundlage für die Bereitung der Lösungen und die Ausführung der Versuche dienten, entsprechend wie bei den früheren Arbeiten, die Umsetzungsgleichungen:

$$\text{a. } FeCl_3 + \overset{I}{M}J = FeCl_2 + \overset{I}{M}Cl + J;$$

$$\text{b. } FeCl_3 + \frac{\overset{II}{M}J_2}{2} = FeCl_2 + \frac{\overset{II}{M}Cl_2}{2} + J;$$

$$\text{c. } FeCl_3 + \frac{\overset{III}{M}J_3}{3} = FeCl_2 + \frac{\overset{III}{M}Cl_3}{3} + J;$$

worin $\overset{I}{M}$, $\overset{II}{M}$, $\overset{III}{M}$ je ein Atom eines ein-, zwei- und dreiwertigen Metalles bezeichnet.

Unter „Normallösung“ ist in Nachstehendem eine Lösung zu verstehen, welche die in obigen Gleichungen durch die Formel ausgedrückten Mengen der betr. Stoffe in Grammen im Liter enthält; hieraus ergiebt sich natürlich der Gehalt der $^1/_5$- oder $^1/_{10}$normalen Lösungen in einfachster Weise.

$^1/_{10}$ n-Eisenchlorid,

enthaltend 16.199 g $FeCl_3$ im Liter oder 0.016199 g $FeCl_3$, entsprechend 0.005588 g Fe im Kubikcentimeter.

Für einzelne Versuche war eine $^1/_5$ normale Lösung mit 0.032398 g $FeCl_3$, bezw. 0.011176 g Fe im Kubikcentimeter erforderlich.

Die Bereitung, Einstellung und Prüfung der Lösungen geschah wie früher.

Lösungen der Metalljodide.

Dieselben wurden meist in der Weise bereitet, dafs von den durch uns dargestellten oder auch von Kahlbaum (Berlin) oder Merck (Darmstadt) bezogenen Präparaten etwas mehr als die berechnete Menge zum Liter gelöst und der Gehalt an Jod gewichtsanalytisch als Jodsilber bestimmt wurde. Zur Kontrolle des Gehaltes der Lösungen, wie sie im Laufe der Arbeit wiederholt vorgenommen wurde, gelangte aufserdem die mafsanalytische Bestimmung des gebundenen Jodes mittels Silberlösung und Rhodanammonium nach Volhard zur Anwendung.

Wo es nötig erschien, wurde auch die Menge des betr. Metalles ermittelt und, wie es bei einigen schwach basisch gewordenen Präparaten erforderlich war, gegebenenfalls die fehlende Menge Jod als Jodwasserstoffsäure zugegeben.

Die Lösung des Ferrojodürs wurde in der Weise bereitet, dafs die für 2.5 l $^1/_5$ normaler Lösung berechnete Menge von 63.31 g Jod genau abgewogen, in einem Kolben mit Wasser übergossen und nun allmählich etwa 25 g gepulvertes Eisen zugefügt wurden. Nach völliger Bindung des freien Jodes wurde auf 2.5 l verdünnt und die Lösung nach Bedarf durch Wasserstoff in die Bürette übergedrückt. Statt des theoretisch verlangten Gehaltes von 25.308 g Jod im Liter wurden gewichtsanalytisch 25.318 g gefunden.

Die dargestellten Lösungen der Jodide waren:

	Äquivalent	$^1/_5$ normal, g im Liter
Lithiumjodid	$LiJ = 133.55$	26.710
Natriumjodid	$NaJ = 149.54$	29.908
Kaliumjodid	$KJ = 165.57$	33.114
Ammoniumjodid	$NH_4J = 144.55$	28.910
Magnesiumjodid	$\frac{MgJ_2}{2} = 138.69$	27.738
Calciumjodid	$\frac{CaJ_2}{2} = 146.50$	29.300
Strontiumjodid	$\frac{SrJ_2}{2} = 170.19$	34.038
Baryumjodid	$\frac{BaJ_2}{2} = 194.99$	38.998
Zinkjodid	$\frac{ZnJ_2}{2} = 159.09$	31.818
Kadmiumjodid	$\frac{CdJ_2}{2} = 182.39$	36.478
Aluminiumjodid	$\frac{AlJ_3}{3} = 135.55$	27.110
Manganjodür	$\frac{MnJ_2}{2} = 153.94$	30.788
Eisenjodür	$\frac{FeJ_2}{2} = 154.48$	30.896

Für $^1/_{10}$ normale Lösungen betrug natürlich der Gehalt ein Zehntel der angegebenen Äquivalente in Grammen im Liter, bezw. in Milligrammen im Kubikcentimeter.

Hinsichtlich der

Ausführung der Versuche

sei auf die früheren Arbeiten verwiesen. Wie damals wurden auch jetzt in der Regel die betreffenden Stoffe in Milligramm-Äquivalenten in 100 ccm Gesamtvolum zusammengebracht, was für 1 Äquivalent $^{1}/_{100}$ normale Lösung bedeutet. Das ausgeschiedene Jod wurde, wo thunlich, direkt mit $^{1}/_{10}$ n-Natriumthiosulfat titriert und der Überschufs des letzteren mit $^{1}/_{100}$ n-Jodlösung zurückgemessen; andernfalls wurde das freie Jod mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und in dieser Lösung wie oben bestimmt. Als Indikator diente in beiden Fällen Stärkelösung.

Die Darstellung der hier erwähnten Lösungen wurde gleichfalls schon früher beschrieben.

Die Temperatur wurde während der Versuchsdauer mittels fliefsenden Wassers zwischen 11 und 13° erhalten.

Die Untersuchung erstreckte sich

I. auf den Einflufs der Masse auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei verschiedenen Jodiden, und zwar gelangten zur Einwirkung

1. *wechselnde Äquivalente Jodid auf 1 Äq. Eisenchlorid,* also $FeCl_3 + xMJ$, wobei x den Wert 1, 2, 3 und 10 hatte;

2. *wechselnde Äquivalente Eisenchlorid auf 1 Äq. Jodid,* also $MJ + xFeCl_3$, worin x = 1, 2, 3 und 10 war.

Sodann wurde

II. der Einflufs der Masse auf den Gleichgewichtszustand im Endzustande der Reaktion ebenfalls für die verschiedenen Jodide untersucht und zwar auch hier für

1. *wechselnde Äquivalente Jodid auf 1 Äq. Eisenchlorid,* also $FeCl_3 + xMJ$, worin x = 1—1.5—2—3—4—5—6—7—8—9—10—12—14—16 und 18 war, und

2. *wechselnde Äquivalente Eisenchlorid auf 1 Äq. Jodid,* also $MJ + xFeCl_3$, worin x wie vorstehend von 1—18 variierte.

I. Einflufs der Masse auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion.

1. Bei wechselnden Mengen Jodid auf 1 Äquivalent Eisenchlorid.

Diese Versuchsreihe wurde nur mit Natriumjodid ganz vollständig durchgeführt, da orientierende Versuche mit den anderen Jodiden ein sehr ähnliches Verhalten derselben ergeben hatten. Die Ähnlichkeit des Reaktionsverlaufes bei den Jodiden des Natriums

und Kaliums zeigt sich namentlich deutlich in untenstehender Kurventafel I, in welche die mit Natriumjodid erhaltenen Werte in ausgezogenen, die für Kaliumjodid in punktierten Linien eingetragen sind.

Die erhaltenen Versuchsdaten sind nachstehend in Kürze wiedergegeben.

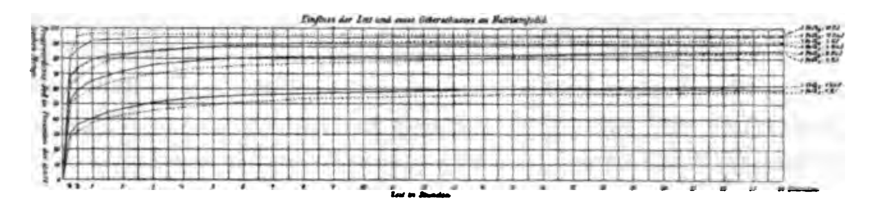
Versuchsreihen mit wechselnden Äquivalenten Natriumjodid auf ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

Jodbestimmung durch direkte Titration. Temperatur 11°.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einem Molekül Eisenchlorid auf:

Zeit	1 NaJ	2 NaJ	3 NaJ	10 NaJ
1/4 Stunde	30.1	52.1	68.6	81.0
1/2 „	36.2	59.0	74.0	86.3
1 „	40.5	65.9	79.9	91.9
1 1/2 Stunden	44.4	68.8	81.9	92.4
2 „	46.5	71.6	83.0	93.0
2 1/2 „	48.9	73.7	83.9	93.1
3 „	50.7	75.8	84.6	93.5
3 1/2 „	51.9	76.8	85.5	93.9
4 „	53.3	77.8	86.5	94.0
4 1/2 „	53.7	78.5	86.9	93.9
5 „	54.5	79.5	87.7	94.0
5 1/2 „	55.1	80.0	87.9	—
6 „	55.7	80.6	87.9	94.1
6 1/2 „	56.0	80.7	88.0	—
7 „	56.2	81.2	88.0	94.1
7 1/2 „	56.2	—	—	—
8 „	57.0	81.3	88.0	94.0
9 „	57.9	81.6	88.1	94.2
10 „	—	81.8	88.2	—
13 „	—	82.0	88.5	—
14 „	60.0	82.2	88.9	94.4
15 „	60.5	82.3	88.9	—
16 „	60.6	83.0	89.0	94.5
17 „	60.6	83.3	89.2	—
18 „	60.7	84.0	89.3	95.0
19 „	61.0	—	—	—
20 „	61.1	84.7	89.5	94.9
22 „	62.0	84.7	89.3	95.0
24 „	62.6	85.1	90.0	95.0
48 „	64.8	85.8	90.1	95.0
72 „	65.0	86.0	90.4	95.2

Kurventafel I.



Zu Beginn der Reaktion und bei geringeren Mengen Jodid liegen die Jodnatriumkurven nicht unerheblich über jenen des Kaliumsalzes, werden aber bei gröſserem Überschuſs an Alkalijodid von den Kaliumjodidkurven erreicht und schlieſslich überstiegen. Letzteres scheint das normale Verhältnis zu sein, denn wie weiter unten gezeigt wird, liegen im Endzustande die Kaliumjodidkurven zunächst ebenfalls unter denen des Natriumsalzes, um sie dann bei gröſserem Überschuſs an Jodid oder an Ferrichlorid gleichfalls zu überholen.

2. Bei wechselnden Mengen Ferrichlorid auf 1 Äquiv. Metalljodid.

Auch diese Versuchsreihe wurde nur mit Natriumjodid vollständig durchgeführt. Wie die nachstehend zusammengestellten Ergebnisse zeigen, ist auch hier der Einfluſs wachsender Mengen Ferrichlorid auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion ein durchaus regelmäſsiger und entspricht, wie die Kurventafel II zeigt, sehr nahe jenem in der Kaliumjodidreihe.

Versuchsreihen mit wechselnden Aquivalenten Eisenchlorid auf ein Äquivalent Natriumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

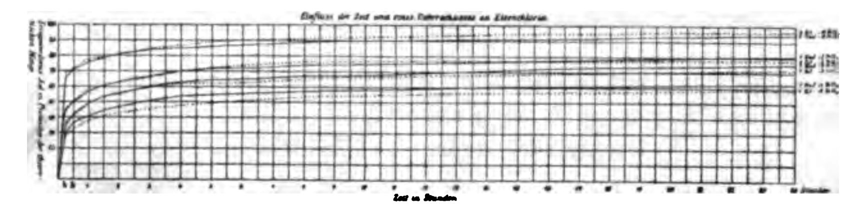
Jodbestimmung
durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff. Temperatur 11°.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einem Molekül Natriumjodid auf:

Zeit:	$1FeCl_3$	$2FeCl_3$	$3FeCl_3$	$10FeCl_3$
$^1/_4$ Stunde	30.1	34.5	44.5	65.0
$^1/_2$ „	36.2	41.9	49.7	70.8
1 „	40.5	49.0	56.7	75.3
$1^1/_2$ Stunden	44.4	53.5	60.3	78.8
2 „	46.5	56.0	63.0	81.2

Zeit:		$1 FeCl_3$	$2 FeCl_3$	$3 FeCl_3$	$10 FeCl_3$
2½	Stunden	48.9	58.0	65.0	82.5
3	„	50.7	60.0	66.2	83.8
3½	„	51.9	61.5	68.0	84.3
4	„	53.3	62.6	69.6	84.8
4½	„	53.7	63.2	70.3	85.0
5	„	54.5	64.2	71.9	86.0
5½	„	55.1	64.8	72.0	86.7
6	„	55.7	64.7	72.1	87.1
6½	„	56.0	65.0	72.3	87.3
7	„	56.2	66.0	72.5	88.0
7½	„	56.2	—	—	—
8	„	57.0	67.0	74.2	89.1
9	„	57.9	67.0	74.8	90.8
10	„	—	—	74.8	90.8
14	„	60.0	70.7	76.5	91.0
15	„	60.5	71.3	77.0	91.2
16	„	60.6	72.2	77.6	91.2
17	„	60.6	72.4	78.1	—
18	„	60.7	73.0	78.3	92.3
19	„	61.0	—	—	—
20	„	61.4	73.9	79.5	93.0
22	„	62.0	74.1	79.9	93.8
24	„	62.6	75.0	80.4	94.4
48	„	64.8	81.7	88.0	97.2
72	„	65.0	85.6	91.4	98.2

Kurventafel II.



Die ausgezogenen Kurven sind die des Natriumjodids, die punktierten jene des Kaliumsalzes. Auch hier liegen die Kaliumkurven zunächst unter denen des Natriumsalzes, fallen mit steigender Menge des Ferrichlorids zunächst mit ihnen zusammen und überholen sie schliefslich. Bei dem normalen Verlaufe, den diese Zeitkurven bei wachsenden Mengen an Jodid, bezw. Ferrisalz nehmen, konnte für die übrigen Jodide die Feststellung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion auf das Verhältnis $1 FeCl_3 : 1 MJ$ beschränkt werden. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Bestimmungen für sieben verschiedene Basen und läfst, wie auch

namentlich die Kurventafel III, leicht erkennen, dafs der Verlauf, bezw. die Form der Kurven bei den verschiedenen Basen sehr ähnlich ist, und dafs die erhaltenen Werte meist recht nahe bei einander liegen.

Versuchsreihen mit einem Äquivalent Jodid auf ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

10 ccm $^1/_{10}$ n-Jodid + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$.

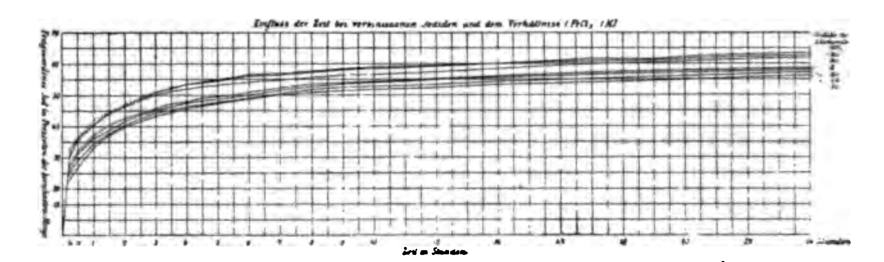
Jodbestimmung direkt. Temperatur 11—13°.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung eines Moleküls Eisenchlorid auf:

Zeit	NH_4J	NaJ	KJ[1]	$\frac{BaJ_2}{2}$	$\frac{ZnJ_2}{2}$	$\frac{CdJ_2}{2}$	$\frac{FeJ_2}{2}$
$^1/_4$ Stunde	32.4	30.1	27.9	30.9	26.4	25.5	23.5
$^1/_2$ „	36.4	36.2	32.0	35.4	30.9	29.2	27.0
1 „	41.9	40.5	37.6	40.5	35.9	34.4	83.0
$1^1/_2$ Stunden	44.6	44.4	40.4	43.9	38.7	37.7	37.1
2 „	47.1	46.5	42.5	46.3	41.3	40.0	39.8
$2^1/_2$ „	49.4	48.9	43.9	48.7	43.5	42.3	41.9
3 „	50.8	50.7	45.5	50.2	45.0	44.2	43.2
$3^1/_2$ „	52.4	51.9	47.1	51.1	46.0	45.1	44.4
4 „	53.2	53.3	47.7	51.7	47.2	46.1	45.5
$4^1/_2$ „	54.1	53.7	49.0	52.5	47.9	46.7	46.5
5 „	54.8	54.5	49.7	52.9	48.8	47.6	47.3
$5^1/_2$ „	55.4	55.1	50.0	53.4	49.3	48.2	47.9
6 „	56.3	55.7	51.0	53.9	50.0	48.9	48.5
$6^1/_2$ „	56.5	56.0	—	54.4	50.7	49.6	—
7 „	56.7	56.2	52.3	56.6	51.4	50.4	50.0
$7^1/_2$ „	57.1	56.2	—	—	—	—	—
8 „	57.5	57.0	53.7	55.4	52.0	51.7	50.8
9 „	58.2	57.9	54.0	56.2	53.5	52.5	51.5
10 „	58.9	—	—	56.5	54.1	52.7	—
12 „	59.5	—	—	—	54.9	53.4	52.6
14 „	60.0	60.0	—	58.4	55.5	54.5	53.5
15 „	60.5	60.5	56.5	59.5	55.8	—	—
16 „	61.0	60.6	56.9	59.6	56.3	55.2	53.9
17 „	61.3	60.6	57.0	59.5	56.9	—	—
18 „	61.3	60.7	57.5	60.0	56.9	55.5	54.3
19 „	61.3	61.0	57.8	—	—	—	—
20 „	61.6	61.4	—	60.9	57.0	56.0	55.0
23 „	62.5	62.0	—	61.5	—	—	—
24 „	63.5	62.6	58.9	61.8	58.2	57.5	56.4
48 „	65.9	64.8	59.9	65.7	61.0	59.9	58.9
72 „	66.2	65.0	62.3	65.7	61.4	60.3	59.1

[1] Diese Zahlen sind der Arbeit von SEUBERT und DORRER entnommen.

Kurventafel III.



II. Einflufs der Masse auf den Endzustand.

Wie bei den früheren Versuchen wurde auch hier von dem einen der in Wechselwirkung zu setzenden Stoffe die gewünschte Zahl der Äquivalente in $^1/_{10}$normaler, bei gröfserem Überschufs in $^1/_5$normaler Lösung abgemessen, hierauf die noch fehlende Menge Wasser und sodann das Äquivalent des zweiten Stoffes in $^1/_{10}$normaler Lösung zugefügt, so dafs das Gesamtvolum stets 100 ccm betrug. in denen sich die betr. Äquivalente in Milligrammen befanden. Vorversuche hatten ergeben, dafs zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes eine 24stündige Versuchsdauer nicht genügte, vielmehr eine mindestens zweitägige erforderlich war; der Sicherheit halber wurde jedoch in sämtlichen nachstehend aufgeführten Versuchen als Versuchsdauer ein Zeitraum von 3 Tagen = 72 Stunden eingehalten.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in nachstehenden Tabellen und Kurventafeln wiedergegeben. Bei letzteren mufste, da die Kurven der einzelnen Jodide zum Teil sehr nahe beisammen liegen, der Deutlichkeit halber ein erheblich gröfserer Mafsstab gewählt werden, als bei den früheren. So kommt es auch, dafs auf Kurventafel V die Kurven nur in ihrem ersten Teile aufgenommen sind, was aber um so eher geschehen konnte, als sie in ihrem weiteren Verlaufe, wie aus den Zahlen der zugehörigen Tabelle ersichtlich ist, zum gröfsten Teile innerhalb der Versuchsfehlergrenze zusammenfallen.

Wo zwei Kurven sich schneiden, wurde der leichteren Unterscheidung wegen die eine derselben in der Nähe der Kreuzungsstelle nur punktiert.

Endzustand der Einwirkung von Eisenchlorid auf Metalljodide.

1. Bei wachsenden Mengen Jodid[1] auf ein Äquivalent Eisenchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden).

Jodbestimmung durch direkte Titration.

Temperatur 11—13°.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung eines Moleküls Eisenchlorid auf:

Äquiv. Jodid	H[2]	Li	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Al	Mn	Fe
x MJ = 1	63.2	63.2	65.0	62.3	66.2	64.5	64.6	65.5	65.7	61.4	60.3	67.1	66.3	59.1
„ 1.5	82.2	76.6	79.8	80.6	81.1	78.9	79.5	80.2	80.0	77.7	74.7	81.7	80.9	72.9
„ 2	90.9	83.0	85.1	86.8	86.6	84.6	84.9	85.9	86.0	84.5	81.8	88.0	87.2	80.7
„ 3	95.4	86.6	90.4	92.0	92.0	90.0	90.3	91.0	91.3	89.7	87.4	94.6	91.7	86.6
„ 4	97.0	87.7	92.5	94.1	94.9	91.9	92.2	92.6	93.0	91.8	89.5	96.9	93.8	88.8
„ 5	98.5	89.9	93.3	95.0	95.2	93.1	93.3	93.7	94.3	92.6	90.9	98.0	94.7	89.9
„ 6	97.9	—	93.9	95.3	95.5	—	—	—	94.8	93.4	91.3	—	—	90.5
„ 7	98.8	87.5[4]	94.1	95.6	95.8	94.1	94.2	94.4	95.1	93.8	91.8	99.7	95.3	91.0
„ 8	98.8	—	94.5	96.0	96.1	—	—	—	95.3	94.0	92.2	—	—	91.8
„ 9	98.7	—	94.8	96.0	96.4	—	—	—	95.6	94.6	92.3	—	—	92.8
„ 10	99.0	85.5[4]	95.2	96.4	96.8	95.0	95.2	95.4	95.8	94.8	92.7	100.2	96.1	93.0
„ 12	—	—	95.7	96.8	97.3	—	—	—	96.1	95.0	92.8	100.2	—	93.7
„ 14	100.8[3]	82.3[4]	96.1	97.0	98.0	95.9	95.9	96.4	96.2	95.3	92.9	100.2	97.2	94.5
„ 16	—	—	96.6	97.3	98.2	—	—	—	97.1	95.5	93.0	—	—	95.0
„ 18	—	79.2[4]	97.0	97.7	98.4	—	96.7	97.2	97.5	95.7	93.0	100.0	98.0	95.2

---

[1] Der Raumersparnis wegen ist am Kopfe der Spalten nur das Metall des betr. Jodids angegeben.

[2] Der Arbeit von SEUBERT und DORRER (*Diese Zeitschr.* 5, 415) entnommen; Zeitdauer jedoch hier nur 18 Stunden.

[3] Hier x = 15.

[4] Die starke Abnahme des freien Jods rührt hier offenbar von der Bildung basischer Eisensalze her, die sich auch durch Trübung der Lösung bemerklich machte.

2. Bei wachsenden Mengen Eisenchlorid auf ein Äquivalent Jodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (72 Stunden).

Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.
Temperatur 11—13°.

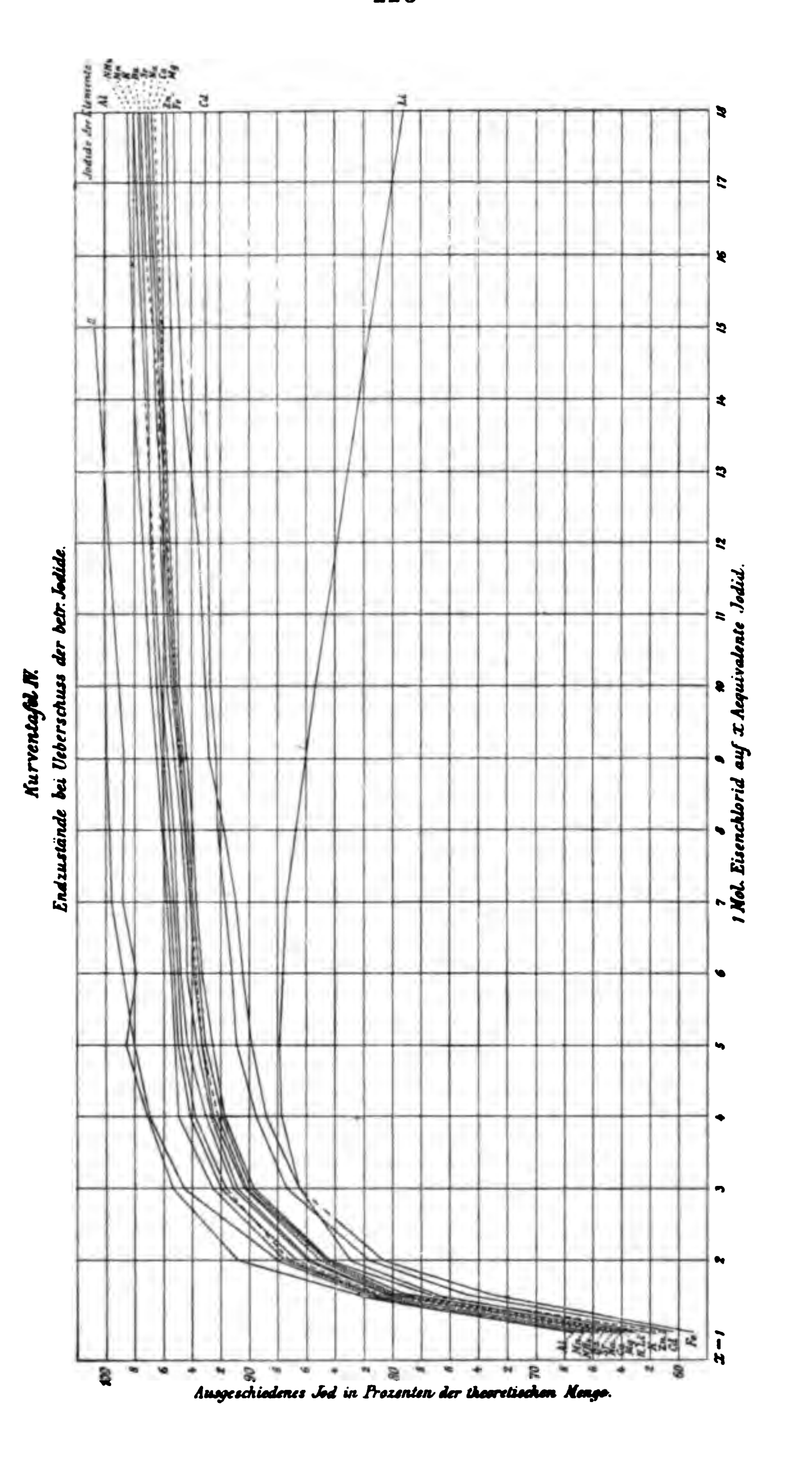
Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung eines Äquivalentes Jodid auf:

Äquiv. $FeCl_3$	H[1]	Li	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Al	Mn	Fe
x $FeCl_3$ = 1	63.2	63.2	65.0	62.3	66.2	64.5	64.6	65.5	65.7	61.4	60.3	67.1	66.3	59.1
„ 1.5	69.3	76.8	78.4	75.9	79.5	78.0	78.1	78.4	78.2	73.5	72.4	79.7	80.9	69.0
„ 2	74.9	84.6	85.6	83.1	85.7	85.0	85.1	85.9	85.3	82.1	82.2	86.2	89.7	77.8
„ 3	83.0	91.1	91.4	90.6	91.3	91.2	91.3	9 .8	91.3	90.5	90.4	91.9	95.0	87.7
„ 4	85.9	93.5	93.6	93.4	93.6	93.5	93.5	94.2	93.7	93.0	93.8	94.3	97.1	91.9
„ 5	89.8	94.4	94.7	94.5	94.9	94.7	94.7	95.1	95.1	94.5	94.3	95.3	97.7	93.7
„ 6	91.7	—	95.5	95.5	95.6	—	–		95.9	95.3	95.8	—	98.3	94.7
„ 7	93.4	96.3	96.1	96.3	96.4	96.4	96.3	96.6	96.7	96.0	95.9	96.7	98.8	95.7
„ 8	94.2	—	96.8	96.9	97.0	—	—		97.0	96.6	97.0	—	99.3	96.5
„ 9	95.0	—	97.3	97.3	97.5	—	—		97.4	97.8	97.2	—	99.6	97.1
„ 10	95.9	98.2	98.2	98.1	98.3	98.0	97.9	98.2	98.0	97.8	97.6	98.4	99.8	97.8
„ 12	—	—	99.2	99.2	99.1	—	—		98.8	98.7	98.6	—	—	98.8
„ 14	97.8[2]	99.5	99.6	99.5	99.4	99.5	99.3	99.7	99.5	99.4	99.2	99.5	100.1	99.5
„ 16	—	—	99.9	100.0	100.2	—	—		100.2	99.8	100.1	—	—	99.7
„ 18	100.0[3]	100.2	99.9	99.8	100.2	100.0	99.8	99.9	100.0	99.8	100.4	100.3	100.1	100.1

[1] Der Arbeit von Seubert und Dorrer (*Diese Zeitschr.* 5, 418) entnommen; Zeitdauer jedoch hier nur 18 Stunden.

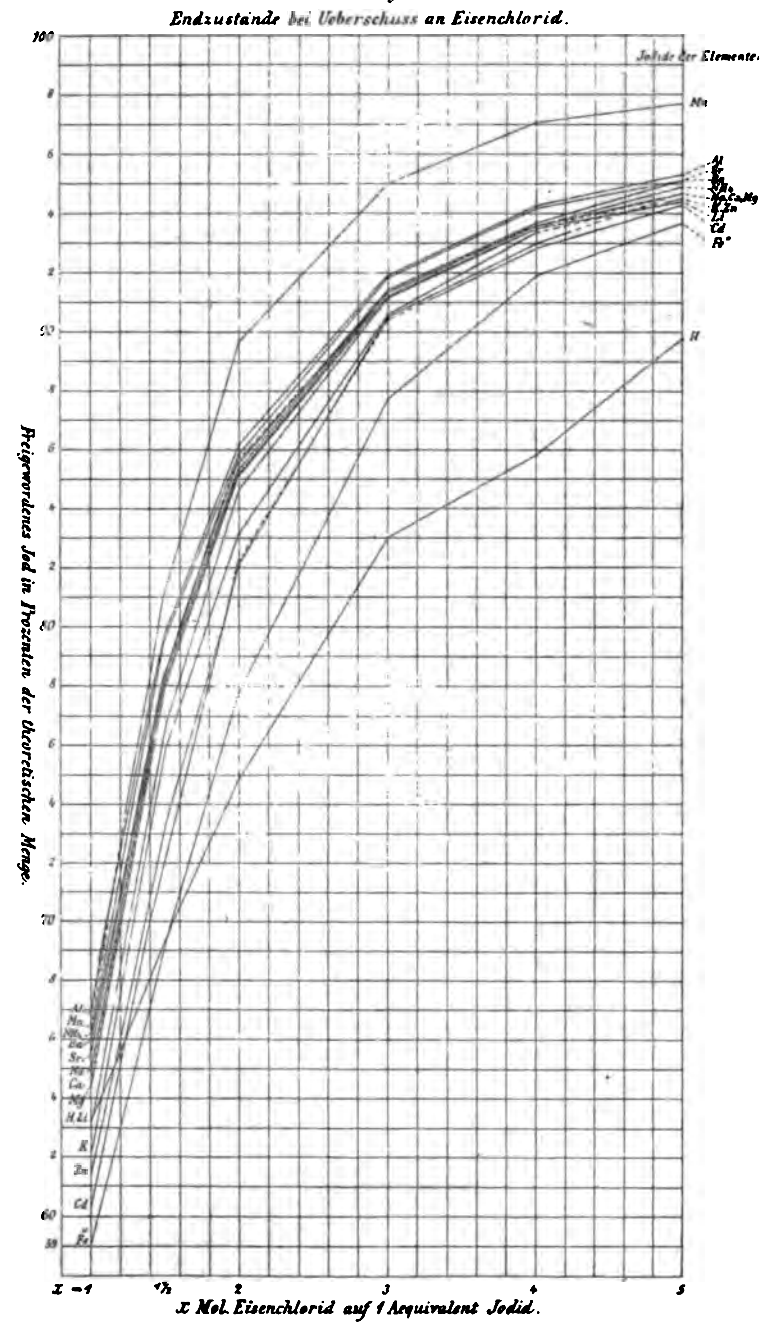
[2] Hier x = 15.

[3] Hier x = 20.


Kurventafel IV.
Endzustände bei Ueberschuss der betr. Jodide.
1 Mol. Eisenchlorid auf x Aequivalente Jodid.
Ausgeschiedenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge.

Kurventafel V.

Endzustände bei Ueberschuss an Eisenchlorid.



Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis vorstehender Untersuchung ist, daſs die im Endzustande vorhandene Menge freien Jodes für die verschiedenen untersuchten Metalljodide annähernd gleich groſs ist; auch zeigen die Zeitkurven der Reaktion einen ganz analogen Verlauf.

Die Reihenfolge der Jodide nach ihrer Umsetzungsfähigkeit ist, von einigen kleinen Abweichungen abgesehen, in aufsteigender Linie folgende:

1. Eisenjodür
2. Kadmiumjodid
3. Zinkjodid
4. Kaliumjodid
5. Lithiumjodid
6. Magnesiumjodid
7. Calciumjodid
8. Natriumjodid
9. Strontiumjodid
10. Baryumjodid
11. Manganjodür
12. Ammoniumjodid
13. Aluminiumjodid.

Eine stärkere Abweichung zeigt sich namentlich beim Aluminiumjodid, das durchweg (bis zu 5 $^0/_0$) höhere Werte ergab und, neben dem Jodwasserstoff, das einzige Jodid ist, welches, im Überschuſs auf Eisenchlorid einwirkend, die theoretische Menge an freiem Jod wirklich erreichen läſst. Dieser Punkt wird beim Jodwasserstoff bei etwa 15, beim Aluminiumjodid schon bei 7 Molekülen Jodid auf 1 Äq. Ferrichlorid erreicht.

Sodann finden sich erheblich niedrigere Werte beim Kadmium- und Eisenjodür, namentlich wo diese im Überschuſs auf Ferrichlorid einwirken, doch beträgt auch hier die Abweichung nur wenige Prozente. Ganz abnorm verhält sich Lithiumjodid insofern, als von einem gewissen Punkte an mit wachsendem Überschuſs desselben die Menge des freien Jodes zurückgeht, während alle übrigen Jodide das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Die betr. Kurve steigt beim Lithiumjodid bis zu 5 Molekülen Jodid, um von da an nahezu geradlinig zu fallen; in den hierher gehörenden Versuchen wurde die Abscheidung von basischem Salz beobachtet.

Daſs die Kurve des Kaliumjodids bei zunehmenden Mengen Jodid über die Kurve des Natriumjodids zu liegen kommt, wurde schon bei den Zeitversuchen beobachtet.

Die den Endzustand bei Überschuſs an Jodid und bei Überschuſs an Ferrisalz darstellenden Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf, doch steigen die Kurven bei Überschuſs an Eisenchlorid etwas langsamer an als jene des Jodidüberschusses, wie dies schon

früher für Kaliumjodid und Jodwasserstoff gezeigt wurde.[1] Die Umsetzungen bei Überschufs an Ferrisalz unterscheiden sich aber von denen mit Überschufs an Jodid darin wesentlich, dafs nur in ersterem Falle die theoretisch möglichen 100 % ausgeschiedenen Jodes auch wirklich erreicht werden, die Umsetzung hier also eine vollständige ist, und zwar meist von einem Überschusse von 16 Äq. an. Es treffen sich somit hier die Kurven. Übrigens tritt schon von 3 Äq. Eisenchlorid an die Natur des als Jodid vorhandenen Metalles sehr in den Hintergrund.

Die Durchschnittszahlen für das bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf die hier untersuchten Jodide in den Endzuständen frei vorhandene Jod sind folgende:

a. Bei einem Überschusse an Jodid			b. Bei einem Überschusse an Eisenchlorid		
Äquival. Jodid	Freies Jod in % der theoret. Menge	Zunahme für je 1 Äquival. Jodid	Äquival. Jodid	Freies Jod in % der theoret. Menge	Zunahme für je 1 Äquival. Eisenchlorid
1	63.9	63.9	1	63.9	63.9
1.5	78.8	29.8	1.5	76.8	25.8
2	85.0	12.4	2	84.5	15.4
3	90.3	5.3	3	91.2	6.7
4	92.7	2.4	4	93.7	2.5
5	93.7	1.0	5	94.9	1.2
7	94.6	0.45	7	96.5	0.8
10	95.5	0.3	10	98.2	0.5
14	96.3	0.2	14	99.5	0.3
18	96.8	0.1	18	100.0	0.1

Die Zunahme an freiem Jod mit wachsendem Überschufs eines der beiden Salze ist demnach für eine gleiche Zahl von Äquivalenten beider annähernd gleich grofs.

[1] K. Seubert und A. Dorrer, *Diese Zeitschr.* 5, 419.

Im allgemeinen läſst sich sagen, daſs der Einfluſs des als Jodid vorhandenen Metalles auf den Verlauf der Reaktion meist nur unbedeutend und immer ein erheblich geringerer ist, als jener der im Ferrisalz enthaltenen Säure, denn es bedingt in letzterem Falle, wie früher gezeigt wurde, die Anwesenheit von Schwefelsäure an Stelle der Salzsäure im Ferrisalz eine Verminderung des freien Jodes bis zu mehr als 20 % der theoretischen Menge,[1] und mit Ferriacetat allein findet ein Freiwerden von Jod überhaupt nicht statt.[2]

---

[1] K. Seubert und R. Rohrer, *Diese Zeitschr.* 7, 151.

[2] K. Seubert und R. Rohrer, *Diese Zeitschr.* 7, 393.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1895.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über die Geschwindigkeit der Bildung von Bromwasserstoffsalzen der Amine, von N. Menschutkin. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 11—13.)

Der Autor studierte die Einwirkung von Bromhydrinen auf die Amine, wobei im besonderen die Rolle der Anzahl von Ketten auf die Bildungsgeschwindigkeit der Amine verschiedener Substitution verfolgt wurde. Für die Amine mit verschiedener Anzahl gleicher Ketten unterscheidet der Verf. zwei Typen: in den Aminen des ersten Typus liegt das Maximum der Geschwindigkeit bei der Bildung von tertiärem Amin (Methylamine); in den Aminen des zweiten Typus wird das Maximum bei der Bildung von sekundärem Amin beobachtet (Äthyl-, Propyl-, Allylamin). Sind die Ketten verschieden, also bei gemischten Aminen, so findet sich aufser den angeführten noch ein dritter Typus von Aminen, in welchem das Maximum der Geschwindigkeit bei der Bildung von primärem Amin auftritt. Das Ammoniak selbst entwickelt bei der Einwirkung auf Bromhydrine eine geringe Geschwindigkeit, — bei der Einführung einer Art von Ketten wird die Geschwindigkeit der Vereinigung des Ammoniaks mit den Bromhydrinen erhöht (Amine des ersten Typus), bei der Einführung anderer Ketten ändert sich die Geschwindigkeit nur wenig (Amine des zweiten Typus), schliefslich die dritte Art von Ketten vermindert die Fähigkeit des Ammoniaks sich zu verbinden (dritter Typus von Aminen). Der Verf. erörtert noch die Fähigkeit und die Bedingungen für die Fünfatomigkeit des Stickstoffes.

In Anlafs der letzteren Bemerkungen weist N. Beketow darauf hin, dafs vor mehr als 10 Jahren von ihm folgende Betrachtungen über die Valenz des Stickstoffes und der Ammoniakverbindungen ausgesprochen worden sind: Als Einheitsmafs für die Bestimmung der Valenz der Elemente werden die sog. einwertigen Elemente (Wasserstoff und Chlor) angewendet, woraus jedoch keineswegs folgt, dafs sie nicht imstande sind, auch mit unvollständiger Affinität als Bindeglieder zwischen zwei Elementen zu funktionieren. Auf den Salmiak und die Ammoniakverbindungen übertragen, nimmt Beketow in denselben den dreiatomigen Stickstoff an, welcher mit dem Chlor vermittelst des Wasserstoffes gebunden ist; hiernach kann die Konstitution des Chlorammoniums folgendermafsen symbolisiert werden:

```
N - H2
| \
|  H            .H.
H\ |     oder  N<H >Cl.
  \Cl            H
                 `H'
```

Als besonderes Argument gegen die allgemein angenommene Formulierung des Chlorammoniums betrachtet Beketow die thermochemischen Daten. — Die

Konstitution der Doppelsalze erklärt sich auf Grund dieser Annahmen eben falls leicht, so würde das K_2PtCl_6 durch die Formel

$$\begin{array}{c} Pt \quad Cl_2 \\ Cl \; Cl \; Cl \; Cl \\ K \quad K \end{array}$$

versinnbildlicht werden. *Walden.*

Über die Depression einiger Elektrolyte und Nichtelektrolyte in gemischten Lösungsmitteln, von S. Tanatar, J. Choina und D. Kosyrew. (*Journ. russ. phys. chem. Ges.* 27, 49—54.)

In weiterer Ausführung ihrer früheren Angaben (s. Ref. *Diese Zeitschr.* 7, 429) geben die Verf. ein ausführlicheres Beobachtungsmaterial über die Depression des Gefrierpunktes in Gemischen von Wasser und Äthyl- (bezw. Methyl-) alkohol; zu 1 l Wasser wurden 100, 200, 250 g Äthyl- oder Methylalkohol gegeben und alsdann 1 Gramm-Molekel des Untersuchungsobjekts aufgelöst; sowohl von dem Gemisch des Lösungsmittels, wie von der Lösung wurden die Gefrierpunkte mit Hilfe eines $^1/_{10}$ gradigen Thermometers ermittelt. Die nachstehenden Zahlen geben die beobachteten Depressionen in Graden:

1 l Wasser	Depress. nach Raoult	+ 100 g Äthyl-alkohol	+ 100 g Methyl-alkohol	+ 200 g Äthyl-alkohol	+ 200 g Methyl-alkohol	+ 250 g Äthyl-alkohol
$1C_2H_4O_2$	1.90	1.90	1.90	1.95	1.85	1.95
$1CH_3OH$	1.73	1.79	—	2.0	—	—
$1C_{12}H_{12}O_{11}$ (Rohrzucker)	1.85	2.90	2.85	3.65	3.60	3.85
$^1/_2$ „	0.93	1.45	1.62	1.90	1.90	1.95
$1C_2H_5OH$	1.73	—	1.85	—	2.0	—
1NaCl	3.51	4.45	4.82	5.40	5.1	5.90
$^1/_2$ „	1.75	2.30	2.5	2.80	2.8	3.0
1KCl	3.36	4.25	4.00	5.25	4.6	5.30
$^1/_2$ „	1.68	2.20	2.1	2.75	2.6	3.0
$^1/_2KNO_3$	1.50	1.85	—	—	—	—
1KJ	3.52	4.0	3.9	4.45	4.4	4.40
$^1/_2$ „	1.76	2.1	2.1	2.3	2.6	2.4
1KBr	3.51	4.1	3.8	5.0	4.35	5.15
$^1/_2$ „	1.75	2.2	2.0	2.55	2.1	2.7
1HCl	3.91	4.25	4.15	4.35	4.40	—
1HBr	3.96	4.2	4.3	4.15	4.9	4.1
$^3/_4$HJ	—	3.0	3.4	2.7	3.8	2.37

Die Gefrierpunkte des Lösungsgemisches

1 l H_2O + 100 g Äthyl-(bezw. Methyl-)alkohol, resp. 200 g, resp. 250 g waren -4.0^0 (bezw. 5.3^0), -8.45^0 (resp. 10.7^0) und -11.0^0.

Aufserdem haben die Verf. noch die Depressionen in Wasser bei Anwesenheit von zwei Elektrolyten ermittelt, indem sie als Lösungsmittel wässerige Halogenwasserstoffsäuren benutzten:

	Gefrierpunkt in Graden	Depression
1fach norm. Salzsäure	− 4.0	—
2fach „ „	− 9.6	5.6
2.18fach „ „	−11.0	7.0
3fach „ „	−16.4	6.8
1.02fach norm. BrH	− 4.2	—
2.04fach „ „	−10.8	6.6
1fach norm. HCl+1KCl	− 7.9	3.9
2fach „ $HCl+1CH_3OH$	−11.4	1.8
2fach „ $HCl+1C_{12}H_{22}O_{11}$	−12.13	2.5
2fach „ HCl+1KCl	−14.0	4.4
2.18fach „ HCl+1KCl	−15.58	4.58
2.18fach „ HCl+1NaCl	−16.8	5.8
2.18fach „ $HCl+1C_2H_5OH$	−13.05	2.05
2.18fach „ $HCl+1CH_3COOH$	−13.08	2.08
1.02fach „ HBr+1KBr	− 8.2	4.0
2.04fach „ HBr+1KBr	−15.4	4.6

Es wurde noch die Lösungswärme von KCl und NaCl in 1fach und 2fach normaler wässeriger Salzsäure bestimmt; dieselbe ergab sich für

KCl: −4.6 Cal. in 1fach norm., −4.75 Cal. in 2fach norm. Salzsäure,
NaCl: −1.59 Cal. in 1fach norm., −1.65 Cal. in 2fach norm. Salzsäure,

während nach Berthelot und Thomson für die Lösungswärme in reinem Wasser −4.4, bezw. −1.18 Cal. gefunden worden sind. *Walden.*

Über die kritische Temperatur des Wasserstoffes, von L. Natanson. (*Anz. d. Acad. d. Wiss. zu Krakau* [1895], 93—99.)

Unter den Gasen ist der Wasserstoff der einzige Körper, dessen kritischer Zustand nicht realisiert worden ist. Olszewski hat seine kritische Temperatur unter −220° C. und seinen kritischen Druck zu 20 Atm. angenommen. Unter Zugrundelegung dieser letzten Angabe hat der Verf. auf Grund thermodyamischer Beziehungen die folgenden Resultate entwickelt: Die kritische Temperatur tc, das kritische Volum und der kritische Druck werden durch die folgende Gleichung verknüpft

$$tc = A \,.\, M \,.\, pc \,.\, V_c,$$

wo A eine für alle Körper geltende Konstante $A = 0.4344 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{abs. Grade}}{\text{Erg}}\right)$ und M = Molekulargewicht bedeute; behufs Auswertung des unbekannten kritischen Volums für Wasserstoff mit Hilfe der bekannten Gleichungen $V_c = 3b$ und $\frac{tc}{pc} = \frac{8b}{R}$ wird aus den Amagatschen Versuchen für b der Wert $b = 0.00070$ angenommen, wodurch das kritische Volum des Wasserstoffs $= 23.45 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$ und die kritische Dichte $= 0.043 \frac{\text{g}^3}{\text{cm}}$ sich ergiebt; nunmehr erhält man für tc den Wert $tc = 41.3$, d. h. die kritische Temperatur $= -232°$ C.; der Siedepunkt berechnet

sich dann = −244° C. — Auch auf Grund einer anderen Betrachtungsart, wie sie OLSZEWSKI bei der Ermittelung des kritischen Druckes für den Wasserstoff angewandt hat, kommt der Verf. zu den gleichen Zahlenwerten. (Es sei darauf hingewiesen, daſs diese Werte aufs beste übereinstimmen mit denjenigen, die inzwischen OLSZEWSKI bei der endlich gelungenen Verflüssigung des Wasserstoffes beobachtet hat. D. Ref.) *Walden.*

Über die Lichterscheinungen während der Krystallisation, von E. BANDROWSKI. (*Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau* [1895], 75—78.)

In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen (siehe *Diese Zeitschr.* 8, 228) hat der Verf. auch die Versuche von H. ROSE über das Leuchten von Arsenigsäureanhydrid und Kaliumsulfat wiederholt und die folgenden Resultate erhalten: sowohl die krystallinische als auch die glasige Modifikation des Arsenigsäureanhydrids gaben das Lichtphänomen; As_2O_3 leuchtet während der Krystallisation nur aus verdünnten sauren Lösungen, wogegen in konzentrierten der Lichteffekt entweder sehr gering ist oder überhaupt nicht auftritt, während derselbe in neutralen oder alkalischen wässerigen Lösungen nie beobachtet werden konnte. Demnach ist nicht, wie ROSE meint, der Übergang der amorphen Form in die krystallinische, ebenso auch nicht die Krystallisation selbst die Ursache für das Leuchten, sondern wahrscheinlicher ist dieselbe in einem chemischen Prozeſs — Zersetzung der arsenigen Salze durch Wasser — zu suchen. — Reines Kaliumsulfat leuchtet nie beim Krystallisieren, es bedarf dazu der Anwesenheit von Natriumsulfat, dessen Rolle darin besteht, daſs es mit K_2SO_4 das Doppelsalz $2K_2SO_4 + NaSO_4$ bildet, welchem die Eigenschaft zukommt, aus neutralen Lösungen unter starker Lichtentwickelung sich abzuscheiden; es ist nicht notwendig, die Salze vorher zusammenzuschmelzen, es genügt, sie mit Wasser zu kochen, ja selbst in anderen Verhältnissen (1.5:1, sowie 1:1) gemischte Salze scheiden unter geeigneten Verhältnissen das gewünschte Doppelsalz ab, dasselbe entsteht auch durch Umsetzung aus den Sulfaten und Chloriden beider Basen. Auch hier scheint nach dem Verf. die Ursache in einem chemischen Prozeſs zu liegen. In beiden Fällen erscheinen die ersten Lichtfunken, sobald schon eine gewisse Menge der Krystalle sich ausgeschieden hat, während die ersten Ausscheidungen nie leuchten; bei der Lichtkrystallisation läſst sich immer ein Geräusch bemerken, das geradezu rhythmisch jedem Funken nachfolgt. *Walden.*

Über eine neue Anwendung des Prinzips der Löslichkeitserniedrigung zur Molekulargewichtsbestimmung, von ST. TOLLOCZKO. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 804.)

NERNST benutzte bei Molekulargewichtsbestimmungen nach dem von ihm aufgestellten Prinzip als heterogenes Flüssigkeitssystem Äther und Wasser. Die Bestimmung der Löslichkeitserniedrigung geschah auf indirektem Wege teils durch Ermittelung des spez. Gew. der wässerigen Ätherlösung, teils mit Hilfe des Gefrierapparates. Verf. schlägt nun vor, die Löslichkeitserniedrigung direkt auf volumetrischem Wege zu bestimmen, indem die Bestimmung in einem Kölbchen mit langem, dünnem, kalibrierten Halse ausgeführt wird. Die Mengenverhältnisse von Äther und Wasser sind so gewählt, daſs die Grenzzone der beiden Flüssigkeiten innerhalb dieser Kalibrierung liegt. Wird nun durch Zu-

gabe eines fremden Stoffes die Löslichkeit des Äthers in Wasser vermindert, so tritt eine der Löslichkeitsänderung proportionale Verschiebung der Grenzzone ein, deren Gröfse an der Skala des Halses abgelesen werden kann. Als Konstante ist für jeden Apparat die Erniedrigung der Löslichkeit des Äthers in Wasser pro Grammmolekül eines gelösten Stoffes, ausgedrückt in Skalenteilen des Halses, zu bestimmen. Ein beliebig graduiertes Kölbchen und ein für 0.1° empfindliches Thermometer sind die ganzen für die Molekulargewichtsbestimmung notwendigen Vorrichtungen. *E. Thiele.*

Über latente Schmelzwärme, von HOLLAND CROMPTON. (*Journ. chem. Soc.* 67, 315.)

Zweck der Untersuchung ist, die Beziehungen zwischen der latenten Schmelzwärme chemischer Verbindungen und ihrer Konstitution kennen zu lernen.

Verf. weist zunächst darauf hin, dafs äquivalente Mengen von Metallen beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand, eine Entropieänderung (ausgedrückt durch den Quotienten: molekulare latente Schmelzwärme/absolute Schmelztemperatur) zeigen, die ungefähr proportional der Wertigkeit des betreffenden Metalles ist. Der Quotient: Entropieänderung durch Wertigkeit ist also eine Konstante. Ähnlich verhalten sich zusammengesetzte Körper. Hier wird jedoch die Wertigkeit durch eine Zahl ausgedrückt, die abhängig ist von der Art der Bindung der betreffenden Elemente, besonders bei Kohlenstoffverbindungen, und es kann so mittels der empirisch gefundenen Konstante aus der latenten Schmelzwärme ein Schlufs auf die chemische Konstitution gezogen werden. Die Einzelheiten müssen in der Originalabhandlung eingesehen werden. *E. Thiele.*

Über die Schmelzpunkte von Gemischen, von HOLLAND CROMPTON und M. A. WHITELEY. (*Journ. chem. Soc.* 67, 327.)

Die Schmelzpunkte der Mischungen von acht verschiedenen Körpern werden bei den verschiedensten Konzentrationen bestimmt, und aus den Resultaten folgende Schlüsse gezogen:

1. Für normale Lösungen, in welchen bei Abkühlung zuerst der gelöste Körper auskrystallisiert, gilt das SCHRÖDER-LE CHATELIERsche Gesetz für alle Konzentrationen.

2. Die Versuche bestätigen die Anschauung über die Beziehung zwischen molekularer latenter Schmelzwärme, und der Wertigkeit der das Molekül bildenden Atome, wie sie von CROMPTON aufgestellt wurde (s. das vorige Referat). *E. Thiele.*

Über den Spalt des Spektroskopes, von W. CROOKES. (*Chem. News* 71, 175.)

Verf. erhielt die besten Resultate mit einem Spalt, dessen Seiten aus durchsichtigem Quarz so geschliffen sind, dafs alles Nebenlicht durch totale Reflexion abgeblendet wird. *E. Thiele.*

Über die Krystallform des festen Kohlendioxyds, von A. LIVERSIDGE. (*Chem. News* 71, 152.)

Vorschlag zu einer Reform bei chemischen, physikalischen und technischen Berechnungen, von C. J. HANSSEN. (*Chem. News* 71, 162.)

Die Einzelheiten der Abhandlung lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. *E. Thiele.*

Über die Verflüssigung der Gase, von J. Dewar. (*Phil. Mag.* **39**, 298.)

Einige Prioritätsreklamationen und Bemerkungen gegenüber der Abhandlung von Olzewski (s. *Diese Zeitschr.* **8**, 394). *E. Thiele.*

Ein Versuch mit fester Kohlensäure, von K. Prytz. (*Phil. Mag.* **39**, 308.)

Über den Vorgang doppelter Umsetzung zwischen Gasen, von H. Arctowski. (*Bull. Acad. Belge* **29**, 59.)

S. *Diese Zeitschr.* **8**, 213.

Über die Farbe, das spez. Gewicht und die Oberflächenspannung des Wasserstoffoxydes, von W. Spring. (*Bull. Acad. Belge* **29**, 363.)

S. *Diese Zeitschr.* 8, 424.

Über die Bezeichnung gewisser komplizierter Krystallformen des Gypses, von G. Cesaro. (*Bull. Acad. Belge* **29**, 385.)

Krystallographische Notiz über den Epidot von Quenast und den Baryt von Fleurus, von F. Stöber. (*Bull. Acad. Belge* **29**, 403.)

Notiz über die kritische Temperatur von Gemischen; Bestimmung der kritischen Temperatur des Wassers, von F. V. Dwelshauvers-Dery. (*Bull. Acad. Belge* **29**, 277.)

Es werden die kritischen Temperaturen verschiedener Gemische von Alkohol und Aceton mit Wasser bestimmt und danach als kritische Temperatur für das Wasser die Zahlen 641° und 638° gefunden. *E. Thiele.*

Über die Ursache des Leuchtens der Flammen von Kohlenwasserstoffen, von Vivian B. Lewes. (*Chem. News* 71, 181, 190, 203.)

Die Schlufsfolgerungen der ausführlichen Abhandlung sind in kurzem folgende:

1. Durch die Hitze der Flamme werden alle Kohlenwasserstoffe zunächst in Acetylen als Hauptprodukt übergeführt, welches dann unter der Erscheinung des Leuchtens verbrennt. (Resultat der im Jahre 1893 veröffentlichten Abhandlung; s. auch *Diese Zeitschr.* **6**, 438.)

2. Das Leuchten der Kohlenwasserstoffflamme wird hauptsächlich bedingt durch die Lokalisation der Bildungswärme des Acetylens in dem durch seine darauffolgende Zersetzung gebildeten Kohlenstoff und Wasserstoff.

3. Ursache dieser Lokalisation ist die Schnelligkeit dieser Zersetzung, welche abhängig ist von der Temperatur der Flammen und dem Verdünnungsgrad des Acetylens.

4. Die durchschnittliche Temperatur der Flamme, hervorgerufen durch die Verbrennung, würde nicht hinreichen, um die Weifsglut der Kohleteilchen in der Flamme zu bewirken.

Wir haben uns danach den Vorgang in einer leuchtenden Kohlenwasserstoffflamme folgendermafsen zu denken: Wenn die Kohlenwasserstoffe die Öffnung verlassen, an welcher sie entzündet werden, verbrennen diejenigen Teile, welche in Kontakt mit der Luft sind, und bilden einen Flammenwall um das ausströmende Gas. Dieses erleidet bei seinem Durchgang durch den unteren erhitzten Teil der Flamme eine Reihe von chemischen Veränderungen, deren hauptsächlichste Produkte Acetylen, Methan und Wasserstoff sind. Die Temperatur steig schnell mit der Entfernung des Gases von der Ausströmungsöffnung, und bald

ist ein Punkt erreicht, an welchem die Hitze genügt, um das Acetylen mit einer fast explosionsartigen Schnelligkeit zu zersetzen. Die Bildungswärme des Acetylens, lokalisiert durch die Plötzlichkeit der Zersetzung, bringt die freien Kohleteilchen zur Weifsglut, und giebt so den Hauptanlafs zum Leuchten der Flamme, während ein Weitererglühen dieser Kohleteilchen bis zur vollkommenen Verbrennung einen schwächer leuchtenden Mantel erzeugt. In diesem Mantel erleiden zugleich auch alle noch nicht in Acetylen übergeführten Kohlenwasserstoffe diese Umwandlung, und werden schliefslich gänzlich verbrannt, wodurch eine Erweiterung der leuchtenden Zone der Flamme entsteht. *E. Thiele.*

Über die Anwendung flüssiger Luft bei wissenschaftlichen Untersuchungen, von J. Dewar. (*Chem. News* 71, 192, 199.)

Verf. beschreibt eine Anzahl der verschiedenartigsten Versuche, die mit Hilfe von flüssiger Luft ausgeführt wurden. Dieselbe zeigte einen Siedepunkt von -192^{0} bis -182^{0}. Im Verfolg der im Verein mit Fleming begonnenen Untersuchung (*Diese Zeitschr.* 6, 420) fand der dort aufgestellte Satz, dafs die reinen Metalle beim absoluten Nullpunkt vollkommene Elektrizitätsleiter sind, weitere Bestätigung. Die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen wurde für verschiedene flüssige Gase bestimmt. Ferner wurde die Farbenänderung einer Reihe von Körpern bei der Temperatur der siedenden Luft beobachtet. Die Einwirkung der Kälte auf Gummi, der sich bekanntlich beim Abkühlen ausdehnt, wurde in nähere Untersuchung gezogen. — Viele organische flüssige Substanzen konnten in fester Form erhalten werden, so Schwefelkohlenstoff, verschiedene Alkohole, Kohlenstofftetrachlorid etc. — Die Kohäsionskonstanten der Metalle erleiden durch die tiefe Temperatur aufserordentliche Änderungen, wie durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen wird. Ebenso werden die magnetischen Eigenschaften vieler Körper durch die starke Kälte sehr verändert. (S. auch *Diese Zeitschr.* 4, 389.) *E. Thiele.*

Über die Beziehungen zwischen den multipeln Proportionen chemischer Verbindungen und ihrer Bildungswärme, von Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [1895] [7] 4, 145—213.)

Verf. untersucht, ob Beziehungen bestehen zwischen der Bildungswärme und der atomistischen Zusammensetzung verschiedener Verbindungsstufen derselben Elemente. Wenn nun auch entscheidende Resultate nur bei solchen Verbindungen zu erwarten waren, bei denen die thermischen Daten auf denselben Aggregatzustand der Verbindungen und der Elemente bezogen werden konnten, untersucht Verf. doch auch solche Reihen, bei denen dies nicht der Fall ist. Er zieht die Wasserstoffverbindung, Halogenverbindungen und Sauerstoffverbindungen in den Kreis seiner Betrachtungen und folgert für letztere, aus seinem aufserordentlich reichen Beobachtungsmaterial, für welches auf das Original verwiesen werden mufs, dafs bei Eintritt jedes folgenden Sauerstoffatoms in eine Verbindung die Wärmeentwickelung abnimmt. In manchen Fällen, besonders bei einigen organischen Verbindungen, scheint jedoch eine angenäherte Proportionalität, mit einer geringen Neigung zur Abnahme bei den höheren Stufen, zwischen der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes und der Bildungswärme zu bestehen, wie z. B. folgende interessante Beobachtungsreihen zeigen:

Äthylen C_2H_4 (Gas).

$+O$: Aldehyd . .	C_2H_4O . .	flüssig	$+71.7$
$+O_2$: Essigsäure .	$C_2H_4O_2$.	„	$+131.8=65.9\cdot2$
$+O_3$: Glykolsäure	$C_2H_4O_3$. .	fest	$+174.9=58.3\cdot3$
$+O_4$: Oxyglykolsäure	$C_2H_4O_4$. .	„	$+215.7=53.9\cdot4$
$+O_5$: Oxalsäure . .	$C_2H_2O_4+H_2O$	„	$+277.6=55.5\cdot5$

Propylen C_3H_6 (Gas).

$+O$: Aldehyd . .	C_3H_6O . .	flüssig	$+75.7$
$+O_2$: Propionsäure .	$C_3H_6O_2$. .	„	$+131.9=66.0\cdot2$
$+O_3$: Milchsäure .	$C_3H_6O_3$. .	„	$+176.8=58.9\cdot3$
$+O_4$:			
$+O_5$: Malonsäure .	$C_3H_4O_4+H_2O$	fest	$+282.7=56.5\cdot5$
$+O_6$: Tartronsäure .	$C_3H_4O_5+H_2O$	„	$+344.2=57.4\cdot6$
$+O_7$:			
$+O_8$: Mesoxalsäure .	$C_3H_4O_6+2H_2O$	„	$+440.1=55.0\cdot8$

Rosenheim.

Experimentaluntersuchungen über den kritischen Punkt von Flüssigkeiten, in denen feste Körper gelöst sind, von RAOUL PICTET. (*Compt. rend.* [1895] **120**, 64—67.)

Verf. stellt seine Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Gewicht des gelösten Körpers	Gewicht des Lösungsmittels	Kritische Temperatur	Erhöhung des Siedepunktes	Erhöhung des kritischen Punktes
0.5 g Borneol	25 g Äther	197°	0.2°	8°
0.5 g Cineol	25 g „	193°	0.2°	4°
0.5 g Terpinol	25 g „	197°	0.2°	8°
45.0 g Borneol	55 g „	296°	—	107°
0.5 g Phenol	25 g „	201°	0.1°	12°
0.5 g Guajakol	25 g „	195°	0.3°	6°
1.0 g Jod	30 g „	193°	0.2°	5°
1.0 g Borneol	50 g Chloräthyl	191°	0.2°	10°

Es trat in keinem Falle die Ausscheidung des gelösten Körpers ein, vielmehr hatte der Röhreninhalt nach Verschwinden des Meniskus ein ganz homogenes Aussehen, wie Verf. noch besonders an einem mit einer alkoholischeu Alizarinlösung angestellten Versuche beobachtet. Da die Annahme, dafs die gelösten Stoffe dampfförmig vorhanden seien, trotzdem sie noch nicht bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt sind, allen bisher bekannten Thatsachen widerspricht, folgert Verf., dafs auch über dem kritischen Punkte noch kleine Flüssigkeitsbläschen der Lösungsmittel vorhanden seien, welche die Körper noch in Lösung erhalten, und die erst bei weit höherer Temperatur verschwinden. *Rosenheim.*

Untersuchungen über die Dissoziation von Salzhydraten und analogen Verbindungen, VIII. Mitteilung, von H. LESCOEUR. (*Ann. Chim. Phys.* [1895] [7] 4, 213—234.)

In Fortsetzung seiner früheren Versuche (*Diese Zeitschr.* 7, 104) untersucht Verf. die Dissoziationsspannung der Sulfate des Lithiums, Kadmiums, Mangans, Kobalts, Nickels, Eisenoxyduls, Uranyls. *Rosenheim.*

Über Protomorphie. — Die Sulfide des Zinks und Mangans, von A. Villiers. (*Compt. rend.* [1895] **120**, 97—99.)

Die früher vom Verf. untersuchten Reaktionen des Kobalt- und Nickelsulfides (vergl. die vor. Referate) scheinen zu beweisen, daſs diese Verbindungen im Entstehungsmoment andere Eigenschaften besitzen als nachher, eine Erscheinung, die Verf. „Protomorphie" nennt. Dieses Verhalten läſst sich auch bei einer Reihe anderer Sulfide beobachten. — Zinksulfid wird, wie Thomsen (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 2044) gezeigt hat, durch einen groſsen Überschuſs von Natriumsulfhydrat nicht ausgefällt, sondern ergiebt damit eine opalisierende Lösung, während sowohl Schwefelnatrium wie äquivalente Mengen von Sulfhydrat sofort einen Niederschlag hervorrufen. Verf. beobachtet dieselben Erscheinungen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit einem Überschuſs von Soda versetzte Zinksulfatlösung. Zusatz von schwachen Säuren, Alkali oder Kochen schlägt das Zinksulfid dann nieder. Die lösliche Modifikation des Zinksulfides ist amorph, die unlösliche krystallinisch. — Die Protomorphie von Mangansulfid ist nicht direkt nachweisbar, doch existieren auch hier zwei Modifikationen, dem amorphen und krystallisierten Zinksulfid entsprechend. *Rosenheim.*

Anorganische Chemie.

Über das Argon, von D. Mendelejew (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 17—20.)

Ist Argon ein chemisches Individuum oder ein Gemisch, ist es ein einfacher oder ein zusammengesetzter Körper? Diese Fragen beantwortet Mendelejew folgendermaſsen: Die Annahme, daſs Argon ein Gemisch sei, erscheint ganz unwahrscheinlich, wofür namentlich die Versuche von Olszewski sprechen; ebenfalls wenig Wahrscheinlichkeit besitzt die Annahme der Zusammengesetztheit des Argons, obzwar die ungewöhnliche Beständigkeit desselben in gewissem Grade einige Verbindungen charakterisiert. Nimmt man Argon als ein Element an, nimmt man weiter an, daſs das Molekulargewicht des Argons $\gtreqless 40$ ist, so muſs man eine Reihe von Voraussetzungen über das Atomgewicht dieses Körpers diskutieren, augenscheinlich wird dasselbe abhängen von der Zahl der Atome in der Argonmolekel, entsprechend der Reihe: A, A_2, $A_3 \ldots . A_n$. Dem ersten Fall entspricht das Atomgewicht um 40, das Argon erscheint als einatomiges Element und als Analogon des Cd und Hg; hierfür spricht das Verhältnis K der spezifischen Wärmen, welches für Argon = 1.66 gefunden worden ist. Indessen muſs bedacht werden, daſs K für die zweiatomige Chlormolekel = 1.3 statt 1.4 ist; besitzt nun das chemisch so aktive Chlor ein kleineres K, so kann das auſserordentlich inaktive Argon ein gröſseres K besitzen, trotzdem seine Molekel aus zwei oder mehr Atomen besteht. Für das Atomgewicht $A = 40$ ist kein entsprechender Platz im periodischen System. Sollte die Dichte des Argons unter 20 liegen, so käme dasselbe dem Atomgewichte nach zwischen Chlor und Kalium und müſste seinen Platz finden in der achten Gruppe der dritten Reihe, indessen ist in dieser Reihe die Existenz der achten Gruppe kaum zulässig. Hiernach ist die Annahme eines Atomgewichtes $A = 40$ wenig wahrscheinlich.

Der zweiten Annahme A_2 entspricht ein Atomgewicht = 20 und das Argon müfste in die achte Gruppe der zweiten Reihe eingeschoben werden, d. h. gleich nach Fluor und vor Natrium, was ebenfalls nicht allzuviel Wahrscheinlichkeit besitzt, indessen ist sie gröfser als im ersten Fall $A = 40$.

Ist A_3 und das Atomgewicht demnach ca. 14, so erscheint das Argon als kondensierter Stickstoff N_3: hierfür spricht die gemeinsame Existenz des Argons und Stickstoffs in der Natur — viele Linien ihrer Spektren liegen sehr nahe bei einander und die Inaktivität des Argons wird verständlich, wenn es aus N_2 unter Wärmeausscheidung sich bildet, — schliefslich seine Entstehung aus chemischem Stickstoff. Prüfen liefse sich die Annahme, dafs $A = N_3$ ist, durch das Einbringen von Bor oder Titan in die Argonatmosphäre unter Durchschlagen der elektrischen Funken und starker Erwärmung.

Nimmt man A_4 oder A_5 an, so wäre das Atomgewicht des Argons = 10 oder 8 und es fände keinen Platz im periodischen Systeme. Lassen wir schliefslich A_6 gelten und nehmen sechs Atome in einer Argonmolekel an, so resultiert ein Atomgewicht von ca. 6.5 und das Element kommt in die erste Reihe, vermutlich in die fünfte Gruppe. — Nach all diesem erscheinen am wahrscheinlichsten die beiden Annahmen, 1. dafs Argon polymerer Stickstoff = N_3 ist, 2. dafs die Argonmolekel sechs Atome enthält, vorausgesetzt natürlich, dafs Argon eine reine elementare Substanz ist.

A. Gorbow bemerkt in diesem Anlafs, dafs die chemische Inaktivität des Argons vielleicht von seiner absoluten Trockenheit abhänge, da die Entdecker dasselbe jedesmal mit P_2O_5 getrocknet haben, G. meint, dafs Argon möglicherweise eine Stickstoffverbindung, z. B. Stickstoffsilicium darstellt. *Walden.*

Über die Reaktion der unterchlorigen Säure auf Jodkalium, von E. und B. Klimenko. (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 22—23.)

Die Verf. teilen mit, dafs die unterchlorige Säure auf je ein Atom Chlor nur je ein Atom Jod aus Jodkalium in Freiheit setzt, bei Zusatz von schwacher Salzsäure wird ein zweites Jodatom ausgeschieden; zur Erklärung werden die folgenden Gleichungen herangezogen:

$$6\,HClO + 7\,KJ = 6\,J + KJO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O;$$

bei HCl-Zusatz:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,J + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

In diesem Anlafs bemerkt D. Konowalow, dafs die Heranziehung der unterchlorigen Säure als eines Hydrats von bestimmter Zusammensetzung nicht einwurfsfrei sei, da gemäfs den schwach sauren Eigenschaften des Unterchlorigsäureanhydrids das Hydrat desselben sehr unbeständig sein müfste; es wäre daher nützlich, die Wirkung dieses Anhydrids als solchen in Betracht zu ziehen, wodurch einige Reaktionen durchsichtiger würden.

N. Kurnakow weist darauf hin, dafs zu Gunsten des Übergangs von Unterchlorigsäureanhydrid in die Säure die Veränderungen des Geruchs und der Farbe sprechen, welche eine solche Lösung mit der Zeit aufweist. (Liegt es nicht näher, diese Veränderungen auf die thatsächlich sich vollziehende Zersetzung des Körpers zurückzuführen? D. Ref.)

Zu den Bemerkungen D. Konowalow's veröffentlicht E. Klimenko (*Prot. d. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 46) eine Zuschrift, welche jedoch keine thatsächlichen Angaben erbringt und daher für diese Frage belanglos bleibt. *Walden.*

Über die Reaktion der unterchlorigen Säure auf Kobalt- und Manganchlorid, von E. und B. KLIMENKO. (*Prot. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 23—24.)

Die Reaktion verläuft unter Chlorausscheidung und Bildung von Oxyd und Superoxyd dieser Metalle nach bestimmten relativen Verhältnissen:

Relativ angewandte Mengen:		Relativ erhaltene Mengen:	
$CoCl_2$, resp. $MnCl_2$	HClO	Co_2O_3	resp. MnO_2
2	2	1.00	1.00
2	3	1.15	1.44
2	4	1.12	2.02
3	2	1.80	1.05
4	2	2.22	1.10

Walden.

Über das Doppelsalz des Rhodanchroms und Kaliumrhodanids, von A. SPERANSKY. (*Prot. d. chem. Abteil. d. Moskauer Naturforscher-Gesellsch.*, 42. Sitzung.)

Das von RÖSSLER entdeckte Salz $Cr(CNS)_3.3KCNS$ reagiert in wässeriger Lösung weder mit $FeCl_3$ noch mit NH_3, woraus auf seine komplexe Natur geschlossen werden kann. Die Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit, sowie der Gefrierpunkte wässeriger Lösungen haben weitere Bestätigungen für eine solche Auffassung ergeben, d. h. dargethan, dafs dasselbe als Abkömmling einer Säure $H_3Cr(CNS)_6$ zu betrachten ist. Am Licht tritt Zersetzung des Salzes ein, indem Farbenveränderung, Vermehrung der Leitfähigkeit und Reaktionsfähigkeit mit $FeCl_3$ und NH_3 auftritt; die Produkte des Zerfalls sind KCNS und $Cr(CNS)_3$, wobei in sehr verdünnter Lösung diese Zersetzung eine vollständige ist. *Walden.*

Über die Einwirkung des Wasserstoffes auf roten Phosphor, von W. TISCHTSCHENKO und ZAWOIKO. (*Prot. russ. phys. chem. Ges.* [1895], 32.)

Von RETGERS ist (*Diese Zeitschr.* 7, 265) eine einfache Darstellungsweise des Phosphorwasserstoffes mitgeteilt worden. Verf. haben nun bei der Wiederholung des RETGERS'schen Versuches gefunden, dafs reiner trockener Wasserstoff mit reinem, trockenem roten Phosphor weder unter den von RETGERS angegebenen Bedingungen, noch bei vorsichtigem Erhitzen bis hinauf zu 360° reagiert; der Phosphor verdampfte, und bei 345—360° destilliert er im Wasserstoffstrom über; beim Durchleiten dieses Wasserstoffes durch Wasser fluoresziert derselbe, oder entzündet sich an der Luft, falls er eine gröfsere Menge von Phosphordampf enthält. Die Erscheinung wiederholt sich mit dem gleichen Resultat beim Ersatz des Wasserstoffes durch Kohlenoxyd, schlechter fällt sie aus mit Kohlensäure. Die Verf. weisen darauf hin, dafs ihre Versuche im Einklang stehen mit den soeben publizierten von VAN DE VELDE (*Bull. Acad. Belge* [1895] [3] **29**, 400). *Walden.*

Über Chlorphosphorstickstoff und zwei seiner homologen Verbindungen, von H. N. Stokes. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 437.)

Durch Destillation eines Gemenges von Phosphorpentachlorid und Salmiak erhält Verf. drei verschiedene Körper von der gleichen empirischen Zusammensetzung. Der Körper $P_4N_4Cl_8$ entsteht nur in sehr geringer Menge, krystallisiert in Prismen und giebt beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Wasser die gut krystallisierte Tetrametaphosphiminsäure, $P_4N_4O_8H_8 + 2H_2O$. Als Hauptprodukt entsteht der schon bekannte Chlorphosphorstickstoff, $P_3N_3Cl_6$, welcher sich in Wasser zu der nicht krystallisierenden Trimetaphosphiminsäure, $P_3N_3O_6H_6$, löst. Als drittes Produkt konnte ein Öl von der Zusammensetzung $(PNCl_2)_x$ isoliert werden. Aufserdem entstehen noch eine Reihe von Chlorphosphorstickstoffverbindungen, deren Studium Verf. fortzusetzen beabsichtigt. *E. Thiele.*

Über Darstellung von Argon in gröfseren Mengen, von Bohuslav Brauner. (*Chem. News* 71, 116.)

Von Mallet wurde 1870 (*Dingl. Pol. Journ.* **199**, 112) ein Verfahren zur Darstellung des reinen Sauerstoffes aus der atmosphärischen Luft vorgeschlagen, welches auf der Eigenschaft des Sauerstoffes beruht, leichter von Wasser absorbiert zu werden, als Stickstoff. Dabei wurde ein Produkt von 97.3°/₀ Gehalt an Sauerstoff erhalten. Verf. hält die übrigen 2.7°/₀ für fast reines Argon, welches nun leicht zu isolieren wäre, indem das Gasgemisch über rotglühendes Eisen geleitet wird. *E. Thiele.*

Notiz über das Argonspektrum, von H. F. Newall. (*Chem. News* 71, 115.)

Verf. untersuchte im Mai 1894 das Spektrum sehr stark verdünnter Luft in einer Geisslerschen Röhre auf photographischem Wege. Die Luft war mit Hilfe einer Hagen-Töpflerschen Quecksilberluftpumpe, bei welcher sich über dem Quecksilber konz. Schwefelsäure befindet, verdünnt, und enthielt so wohl geringe Menge Säuredampf. Wahrscheinlich wirkte nun durch den elektrischen Funken dieser Säuredampf auf den Stickstoff ein und Verf. konnte infolgedessen beobachten, dafs bei längerer Einwirkung des elektrischen Funkens das zuerst deutliche Spektrum des Stickstoffes nach und nach verschwand, während eine Reihe feiner Linien hervortraten, die nicht mit bekannten Linien zu identifizieren waren. Eine neuerdings unternommene Messung der damals dargestellten Photographien ergab, dafs diese Linien mit den Argonlinien identisch sind. *E. Thiele.*

Über Thiamine, von Felix Lengfeld und Julius Stieglitz. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 575.)

Durch Einwirkung von Diäthylamin auf SCl_2 erhalten Verf. das Tetraäthylthiodiamin. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergeben die Formel: $S[N(C_2H_5)_2]_2$. Verf. schliefsen daraus, dafs dem Schwefeldichlorid die Formel SCl_2 zukommt, und dafs die Annahme, Schwefeldichlorid sei eine Lösung von Chlor in Einfachchlorschwefel $(S_2Cl_2 + Cl_2)$, wie von einigen Chemikern vermutet wurde, nicht wahrscheinlich ist. *E. Thiele.*

Über die Existenz eines Elementes ohne Wertigkeit mit dem Atomgewichte des „Argon" und seine Vorhersagung vor der Entdeckung des „Argon" durch Lord Rayleigh und Prof. Ramsay, von Sedgwick. (*Chem. News* 71, 139.)

Im Jahre 1890 zeigte der Verf. in seinem Buche „Force as an Entity", dafs nach theoretischen Betrachtungen über die räumlichen Formen der Atome

die Existenz gewisser „Elemente ohne Wertigkeit“ anzunehmen sei. Ein solches Element ohne chemische Verwandtschaft mit dem Atomgewicht 40 war in der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems vorgesehen. Nach dem Atomgewicht und den Eigenschaften scheint das „Argon“ dieses mutmaſsliche Element zu sein. *E. Thiele.*

Entdeckung des Heliums von W. RAMSAY; **Spektrum des aus dem Cleveit gewonnenen Gases,** von WILLIAM CROOKES. (*Chem. News* 71, 151.)

Bei Wiederholung der Versuche von HILLEBRAND fand RAMSAY, daſs das aus dem Cleveït durch verdünnte Schwefelsäure dargestellte Gas kein Stickstoff ist, wie bisher angenommen wurde. Seine Vermutung, daſs das Gas Argon sei, wurde durch Beobachtung des Spektrums nur teilweise bestätigt, indem allerdings die wesentlichen Argonlinien aufzufinden waren. Jedoch trat als Hauptlinie eine nahe neben der Na-Linie liegende helle gelbe Linie hervor. CROOKES, dem das Gas zur genaueren Untersuchung übergeben wurde, fand nun, daſs die Lage dieser Linie genau der D_3-Linie des Heliums im Spektrum der Sonnenkorona entspricht. Die Lage der beiden Na-Linien und der Heliumlinie sind:

Natrium	D_1	589.51
	D_2	588.91
Helium	D_3	587.45.

ANGSTRÖM giebt als Wellenlänge für die D_3-Linie des Sonnenspektrums 587.49. Auſser der gelben Linie zeigt das Helium noch verschiedene schwache Linien. *E. Thiele.*

Ist Argon in vegetabilischer oder animalischer Materie enthalten? von GEORGE MACDONALD und ALEX M. KELLAS. (*Chem. News* 71, 169.)

Verf. untersuchen den aus Erbsen und Mäusen dargestellten Stickstoff auf Gehalt an Argon, gelangen jedoch in beiden Fällen zu negativem Resultat. *E. Thiele.*

Eine mögliche Erklärung der zweifachen Spektra von Sauerstoff und Stickstoff, von E. C. C. BALY. (*Chem. News* 71, 169.)

Verf. geht von der Anschauung aus, daſs vielleicht Sauerstoff durch den elektrischen Funken in zwei Gase zerlegt wird, die vereinigt eben den Sauerstoff bilden. Er untersucht nun die Dichte des Gases nach Behandlung mit dem elektrischen Funken an der Kathoden- und Anodenseite. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. *E. Thiele.*

Über saures schwefelsaures Hydroxylamin, von EDWARD DIVERS. (*Journ. Chem. Soc.* 67, 22[illegible].)

Salzsaures Hydroxylamin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, bis alle Salzsäure entfernt ist. Beim Stehen in der Kälte setzen sich dann prismatische Krystalle des sauren Salzes $NH_3O \cdot H_2SO_4$ ab. *E. Thiele.*

Über Quecksilber- und Wismut-Hypophosphit, von SEIHACHI HADA. (*Journ. Chem. Soc.* 67, 22[illegible].)

Durch Vermischen der [illegible] mit Natriumhypophosphit wurden dargestellt die Verbindungen [illegible]

[illegible] *E. Thiele.*

Über eine merkwürdige molekulare Änderung des Silberamalgams, von FANNIE T. LITTLETON. (*Journ. chem. Soc.* **67**, 239.)

Beim schwachen Erwärmen von Silberamalgam nimmt das Volum desselben zu, unter Abgabe eines Gases. Das abgekühlte Amalgam behält das gröfsere Volum, und zeigt eine krystallinische, viel festere Struktur, wie vor dem Erwärmen. Die stärkste Volumvermehrung zeigte ein Amalgam, dessen Zusammenhang ungefähr dem Atomverhältnis $AgHg_4$ entsprach. Das entwickelte Gas erwies sich als Sauerstoff. Es ist merkwürdig, dafs auch das in Quecksilber gelöste Silber Sauerstoff absorbiert, gerade wie das geschmolzene Silber. Ähnliches Verhalten, wie das Silberamalgam, zeigte Natrium- und Kupferamalgam. *E. Thiele.*

Über die Sulfide und Polysulfide des Ammoniums, von W. P. BLOXAM. (*Journ. chem. Soc.* **67**, 277.)

Die Reihe der verschiedenen Ammoniumsulfidverbindungen ist in umfangreicher Weise in Untersuchung gezogen. Beim Übersättigen von konz. Ammoniaklösungen mit H_2S entsteht nicht die Verbindung $NH_4.HS$, sondern je nach der Konzentration eine Reihe von Verbindungen der Form $(NH_4)_2S$, $xNH_4.HS$, welche zum Teil durch Abkühlung der Lösungen als Krystalle erhalten werden konnten. Es werden so dargestellt die Sulfide:

$(NH_4)_2S.2NH_4.HS.$ $(NH_4)_2S.8NH_4.HS.$
$(NH_4)_2S.4NH_4.HS.$ $(NH_4)_2S.12NH_4.HS.$
$(NH_4)_2S.6NH_4.HS.$ $(NH_4)_2S.18NH_4.HS.$

Ammoniumhydrosulfid entstand beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 Teil konz. Ammoniaklösung (spez. Gew. 0.88) mit 4—5 Teilen Wasser. In fester Form wurde dieser Körper erhalten, wie schon von BINEAU angegeben ist, durch Zusammenbringen von trockenem Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Eine Lösung von Ammoniak, in welche so lange H_2S eingeleitet wurde, bis der Schwefelgehalt der Lösung dem gebildeten Monosulfid $(NH_4)_2S$ entsprach, gab selbst bei Abkühlung auf -40^0 keine Krystalle. Festes Monosulfid entstand, mit Hydrosulfid gemischt, beim Zusammenbringen der trockenen Gase bei einer Temperatur von -18^0. — Die verschiedenen Polysulfide wurden dargestellt durch Auflösen der berechneten Menge Schwefel in Lösungen des Monosulfids von bekanntem Gehalt. Diese Lösungen wurden erwärmt und unter verschiedenen Bedingungen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt. Es konnten erhalten werden die Verbindungen:

$(NH_4)_2S_3.$ $(NH_4)_2S_7.{}^4/_3H_2O.$
$(NH_4)_2S_4.{}^1/_4H_2O.$ $(NH_4)_2S_9.{}^1/_2H_2O.$
$(NH_4)_2S_5.$ $(NH_4)_4S_7.4H_2O.$
$(NH_4)_2S_5.H_2O.$ $(NH_4)_4S_9.3{}^1/_2H_2O.$

E. Thiele.

Über Löslichkeit in Beziehung zur Genesis der Elemente, von C. T. BLANSHARD. (*Chem. News* **71**, 187.)

Die Löslichkeit verschiedener Metallsalze in Wasser in Bezug zur Stellung der betreffenden Metalle im periodischen System wird des näheren erörtert. *E. Thiele.*

Über das Hydrat der Salpetersäure $HNO_3.7H_2O$ und Bemerkungen über Reaktionen zwischen Salpetersäure und organischen Verbindungen, von VICTOR H. VELEY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 928.)

Verf. weist darauf hin, dafs bei einer Konzentration der Salpetersäure, welche dem Hydrat $HNO_3.7H_2O$ entspricht, eine Veränderung in den chemischen Eigenschaften derselben eintritt. Andererseits scheinen gewisse Reaktionen in der organischen Chemie, welche man gewöhnlich als direkt zwischen Salpetersäure und der Kohlenstoffverbindung stattfindend darstellt, in Wirklichkeit durch die Anwesenheit von salpetriger Säure bedingt werden. *E. Thiele.*

Über Photographie von Strahlen kleinster Wellenlängen, von VICTOR SCHUMANN. (*Chem. News* 71, 118.)

Zur Konstitution der Silberammoniakverbindungen, von A REYCHLER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 555.)

Verschiedene Silberammoniaksalze und einige nahe verwandte Körper werden in Bezug auf Gefrierpunktserniedrigung und elektrisches Leitvermögen ihrer Lösungen untersucht. Daran schliefsen sich theoretische Betrachtungen über die Konstitution dieser Salze. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung einiger erhitzter Gase auf Phosphor, von A. J. J. VAN DE VELDE. (*Bull. Acad. Belge* 29, 400.)

Nach den Versuchen des Verf. entsteht beim Erhitzen von rotem Phosphor in einem Strom von Wasserstoff nicht, wie RETGERS behauptet (*Diese Zeitschr.* 7, 265), fester oder flüssiger Phosphorwasserstoff. Das gelbliche Sublimat soll aus sublimiertem Phosphor bestehen, und die Selbstentzündung der Dämpfe durch mitgerissene Phosphorteilchen zu erklären sein. *E. Thiele.*

Über die Wirkung der Hitze auf Schwefelkohlenstoff, von H. ARCTOWSKI. (*Bull. Acad. Belge* 29, 286.)

S. *Diese Zeitschr.* 8, 314.

Über das Molybdändihydroxychlorür, von A. VAN DEN BERGHE. (*Bull. Acad. Belge* 29, 281.)

Beim Erhitzen von MoO_3 im Salzsäurestrom erhielt DEBRAY einen Körper, dem er die Formel eines Additionsproduktes $MoO_3.2HCl$ oder $MoO_2Cl_2.H_2O$ zuschrieb. SCHMIDT und OBERHOLTZER (*Diese Zeitschr.* 4, 236) hielten die Formel $MoO(OH)_2Cl_2$ für nicht unwahrscheinlich. Verf. führte Molekulargewichtsbestimmungen des Körpers nach der Siedemethode in Äther- und Acetonlösung aus. Es ergab sich als Molekulargewicht im Mittel 220, was für die letztere Formel spricht, die 217 verlangen würde. *E. Thiele.*

Eine Vorhersagung der Entdeckung des Argons, von C. J. REED. (*Chem. News* 71, 213.)

Verf. stellte vor 10 Jahren eine Klassifikation der Elemente nach ihren numerischen Beziehungen zwischen Wertigkeit und Atomgewicht auf, welche die Existenz einer Reihe teils noch nicht bekannter Elemente erfordert, zu denen auch das Argon gehören würde. *E. Thiele.*

Anordnung zur Messung von Flüssigkeitsmengen, die entweder flüchtige oder durch die Luft veränderliche Substanzen enthalten, von F. F. SKINNER. (*Chem. News* 71.)

Terestrischer Helium? von NORMAN LOCKYER. (*Chem. News* 71, 201.)

Inhalt eines Briefes von CLEVE über das Spektrum des aus dem Cleveït gewonnenen Gases. *E. Thiele.*

Über ein Gas mit dem Spektrum des Heliums, des als Ursache der D_3-Linie des Spektrums der Sonnenkorona angenommenen Elementes, von WILLIAM RAMSAY. (*Chem. News* 71, 211.)

Das Spektrum des aus dem Cleveït gewonnenen Gases, welches Verf. zunächst mit dem Argon identisch hielt, zeigte allerdings die diesem zukommenden Linien, doch traten als Hauptlinien andere, im Spektrum des Argons nicht vorhandene Linien auf. Die Lage der am meisten hervortretenden Linien fällt zusammen mit der D_3-Linie des Spektrums der Sonnenkorona. *E. Thiele.*

Über die verschiedenen Arten des Graphits, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **119,** 976—980.)

Durch hohe Temperaturen wird jede Kohlenstoffart, sowohl bei direkter Einwirkung der Hitze wie beim Lösen in metallischen Lösungsmitteln, in Graphit übergeführt. Sein spez. Gewicht schwankt, je nach der angewendeten Temperatur, zwischen 2.10 und 2.25, seine Entzündungstemperatur im Sauerstoff liegt ungefähr bei 660°. Die Verschiedenheiten der Graphitarten treten auch in dem Wechsel der Reaktionsfähigkeit hervor, die Verf. nachweist, indem er verschiedene Arten zu Graphitoxyd oxydiert. Auch die Reaktionsfähigkeit hängt von der Bildungstemperatur der Graphite ab. Leicht angreifbare Graphite können durch Temperaturerhöhung in widerstandsfähige Arten übergeführt werden. *Rosenheim.*

Über einige Eigenschaften des Schwefelsilbers, von A. DITTE. (*Compt. rend.* [1895] **120,** 91—93.)

Durch Behandlung von Schwefelsilber in der Kälte unter Lichtabschlufs mit Schwefelkalium erhält Verf. die in glänzenden roten Blättchen krystallisierende Verbindung $4Ag_2S.K_2S.2H_2O$. Der Körper wird sowohl durch Licht wie durch Wasser zersetzt. — Schwefelnatrium wirkt nicht in der Kälte, aber beim Konzentrieren in der Wärme auf Schwefelsilber ein, unter Bildung einer roten Krystallmasse $3Ag_2S.Na_2S.2H_2O$. Die Verbindung wird sowohl durch Wasser wie durch kalte Schwefelnatriumlösung in schwarzes Schwefelsilber zersetzt. *Rosenheim.*

Über die Darstellung von amorphem Silicium, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* [1895] **120,** 94—96.)

Der Gleichung $SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$ entsprechend werden 180 Teile Quarz, 144 Teile Magnesium unter Zusatz von 81 Teilen Magnesia zu einem homogenen Pulver verrieben und die getrocknete Masse im geschlossenen Kohlentiegel in einem schon vorher angeheizten PERROTschen Schmelzofen schnell auf Rotglut erhitzt. Nach Behandlung des homogenen gepulverten Tiegelinhaltes mit heifser Schwefelsäure, Salzsäure und Flufssäure erhält man ein braunes Pulver, das 99.09—99.60 % metallisches Silicium enthält. *Rosenheim.*

Reduktion der Thonerde durch Kohle, von H. MOISSAN. (*Compt. rend.* **119,** 935—937.)

Erhitzt man in dem vom Verf. schon vielfach benutzten elektrischen Ofen einen Korundkrystall in einem Kohlenschiffchen in einer Kohlenröhre mittels eines Stromes von 1200 Amp. und 80 Volt, so tritt sehr schnell Verflüchtigung der Thonerde ein und an den kühleren Enden der Röhren finden sich unter einem Sublimat von Thonerde und Graphit kleine Kügelchen metallischen

Aluminiums. Wurde eine einseitig geschlossene Kohlenröhre durch einen Strom von 300 Amp. und 65 Volt erhitzt, so fand sich an dem am stärksten erhitzten Boden ein Gemenge von Aluminium und Aluminiumkarbid Al_4C_3. Dafs es bisher durch einfaches Erhitzen im Kohlentiegel nie gelang, Thonerde zu reduzieren, liegt daran, dafs die Reaktion erst eintritt, wenn Thonerde und Kohlenstoffdämpfe zusammen auf hohe Temperaturen erhitzt werden, Temperaturen, die nur im elektrischen Ofen zu erzielen sind. *Rosenheim.*

Die Löslichkeit des Ozons, von Mailfert. (*Compt. rend.* **119**, 951—953.)

Die Löslichkeit des Ozons in Wasser bei Normaldruck ergiebt sich aus folgender Tabelle.

Temperatur in Graden	Ozon gelöst in 1 l Wasser in mg	Gewicht des Ozons in 1 l des Gases über der Lösung in mg	Verhältnis des gelösten zum ungelösten Ozon
0	39.4	61.5	0.641
6	34.3	61	0.562
11.8	29.9	59.6	0.500
13	28	58.1	0.482
15	25.9	56.8	0.456
19	21	55.2	0.381
27	13.9	51.4	0.270
32	7.7	39.5	0.195
40	4.2	37.6	0.112
47	2.4	31.2	0.077
55	0.6	19.3	0.031
60	0	12.3	0

Wie aus der vierten Kolumne, dem Löslichkeitskoëffizienten, ersichtlich ist, löst Wasser bei 0° fast $^2/_3$, bei 12° $^1/_2$ seines Volumens an Ozan, also ungefähr 15mal so viel als an Sauerstoff. *Rosenheim.*

Ersatz des Kohlenstoffs durch Bor und Silicium im geschmolzenen Roheisen, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **119**, 1172—1175.)

Bor und Silicium treiben Kohlenstoff im geschmolzenen Roheisen oder in einem geschmolzenen Eisenkarbid aus. Sie verhalten sich bei hinlänglich hoher Temperatur genau wie wässerige Lösungen, in denen man einen Körper durch einen anderen austreibt oder ersetzt. Die vollständige Ersetzung des Kohlenstoffs scheitert daran, dafs sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Eisenkarbid und Eisensilicium bildet, der je nach dem der Wechsel der Temperatur und der Beimengungen schwankt. *Rosenheim.*

Eisenchromate, von C. Lepierre. (*Bull. Soc. Chim.* [3], **11**, 1115—1118 und *Compt. rend.* **119**, 1215—1218.)

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Lösungen von Ferrosulfat entstehen je nach Konzentration und Temperatur verschiedene basische Ferrisulfate. Ebenso wirkt Kaliumbichromat. Aus überschüssigem Ferrosulfat mit neutralem Kaliumchromat erhielt Verf. einen braunen Niederschlag von der Zusammensetzung $3K_2O.6Fe_2O_3.2CrO_3$, aus Ferrosulfat mit überschüssigem Kaliumchromat den mikrokrystallinischen Körper $4K_2O.3Fe_2O_3.4CrO_3$. Es wurden

ferner erhalten aus Eisenammoniumsulfat mit Kaliumchromat $7K_2O.6Fe_2O_3.10CrO_3$, mit Natriumchromat $4Na_2O.7Fe_2O_3.5CrO_3$, mit Ammoniumchromat $6(NH_4)_2O.5Fe_2O_3.6CrO_3$. Aus Ferrichlorid und Kaliumbichromat wurden folgende Körper erhalten:

$4K_2O.\ Fe_2O_3.11CrO_3.9H_2O$; $6K_2O.2Fe_2O_3.\ 9CrO_3.10H_2O$;
$2K_2O.2Fe_2O_3.\ 7CrO_3.7H_2O$; $K_2O\ Fe_2O_3.\ 4CrO_3.\ 4H_2O$;
$3K_2O.2Fe_2O_3.\ 6CrO_3$; $5K_2O.4Fe_2O_3.16CrO_3.\ 8H_2O$.

Aus Ammoniumbichromat und Ferrichlorid bildet sich $(NH_4)_2O.Fe_2O_3.4CrO_3.4H_2O$.

Rosenheim.

Die Wertigkeit des Berylliums und die Zusammensetzung seines Oxydes, von A. Combes. (*Compt. rend.* **119**, 1221—1223.)

Verf. hat früher (*Compt. rend.* **105**) gezeigt, dafs β-Diketone, speziell Acetylacetone, ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten. Durch Behandlung einer essigsauren Lösung von Berylliumoxyd mit diesem Körper erhält er eine weifse krystallinische Verbindung, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Sie ist sehr flüchtig, sublimiert teilweise schon bei 100°, schmilzt bei 108° und siedet bei 270°. Die Dampfdichte ergab 7.26 und 7.12. Da für $(C_5H_7O_2)_2Be$ 7.16 berechnet war, so folgt hieraus die Zweiwertigkeit des Berylliums und die Zusammensetzung seines Oxydes als BeO.

Rosenheim.

Beiträge zur Kenntnis des atmosphärischen Ozons, von J. Peyron. (*Compt. rend.* **119**, 1206—1208.)

Nach zahlreichen Beobachtungen des Verf. bewirkt die Vegetation die Bildung des atmosphärischen Ozons. *Rosenheim.*

Über Calciumäthylat, von De Forcrand. (*Compt. rend.* **119**, 1266—1268.)

Verf. erhält bei Versuchen zur Darstellung von Calciumäthylat durch Einwirkung von Calciumkarbid auf Alkohol im Schiefsrohr bei 180° ein amorphes Pulver von der Zusammensetzung $(CaO)_3(C_2H_6O_2)_4$, entsprechend einem schon früher von ihm dargestellten Baryummethylat $3BaO + 4CH_4O$. Er erklärt den Reaktionsverlauf derartig, dafs sich zuerst nach der Gleichung:

$$CaC_2 + 2C_2H_6O = CaOC_2H_6O + C_4H_6$$

ein Calciumäthylat bildet, das unter Zusammentritt mehrere Molekule und Aufnahme von Alkohol molekulare Verbindungen des Typus $nCaOn'C_2H_6O$ eingeht.

Rosenheim.

Analytische und Angewandte Chemie.

Ein neuer Gang zum qualitativen Nachweis der Metalle, von L. de Koninck. (*Mon. scient.* [1895] [4] **9**, 88—90.)

Nach Ausfällung der unlöslichen Chloride bei 70°, wobei das Bleichlorid in Lösung bleibt, wird durch Schwefelsäure Baryum, Strontium, Blei und event. ein Teil des Kalkes gefällt. Das mit schwefliger Säure reduzierte Filtrat wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt und weiterhin in der üblichen Weise der Nachweis der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, des Calciums, Magnesiums und der Alkalien geführt. Die Trennung der Elemente der einzelnen Gruppen wird in der sonst gewohnten Art ausgeführt. *Rosenheim.*

Studien über den chemischen und physikalischen Bestand von Cement, von A. Hauenschild (*Thonind. Ztg.* [1895] **19**, 239—241.)

Über die maſsanalytische Bestimmung mineralsaurer Zinksalze, von L. Barthe. (*Bull. Soc. Chim.* [1895] [3] **13**, 82—85.)

Verf. titriert unter Benutzung von Stockrosenauszug als Indikator die neben neutralem Zinksalz vorhandene freie Säure. In einer zweiten Probe wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn freie Säure und Zinksalz mit Alkali titriert, wobei der Umschlag eintreten soll, wenn $^4/_5$ der gefundenen Säure neutralisiert ist, da bei weiterem Zusatz ein basisches Salz $(ZnO)_4SO_4$ ausfalle. *Rosenheim.*

Über die maſsanalytische Bestimmung von Metallen, von H. Lescoeur. (*Bull. Soc. Chim.* [1895] [3] **13**, 280—281.)

Verf. benutzt die von Barthe (vergl. voriges Referat) empfohlene Methode der Zinktitration schon lange, nur daſs er zu Bestimmung der freien Säure Methylorange verwendet. Der bei dem Zusatz von Alkali nach der Neutralisation (mit Phenophtaleïn) ausfallende Niederschlag ist jedoch kein basisches Zinksalz, sondern Zinkoxyd, so daſs man direkt aus der verbrauchten Alkalimenge den Zinkgehalt berechnen muſs und nicht, wie Barthe angiebt, das Resultat mit $^4/_5$ multiplizieren darf. *Rosenheim.*

Filteranlagen zur chemischen Reinigung des Wassers, von E. Delhotel. (*Bull. Soc. Chim.* [1895] [3] **13**, 286—293.)

Einige Ursachen der mangelnden Übereinstimmung bei Manganbestimmungen im Ferromangan, von H. v. Jüptner. (*Österr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] **43**, 166—167.)

Je nach den Atomgewichten für Eisen und Mangan, die man der Berechnung bei der Titration des Mangans im Ferromangan zu Grunde legte, erhält man wesentliche Schwankungen, die z. B. bei einem 80$^0/_0$igen Ferromangan bis 1.5 $^0/_0$ steigen. *Rosenheim.*

Über die Bestimmung des Schwefels und Chlors vermittelst Natriumsuperoxyd, von Alb. Edinger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 427.)

In einer vorläufigen Mitteilung weist Verf. auf die Verwendbarkeit des Natriumsuperoxydes für die Bestimmung des Schwefels und Chlors in anorganischen sowohl, wie in organischen Verbindungen hin. Die Überführung des Schwefels in Natriumsulfat und des Chlors in Chlornatrium geschieht durch Erhitzen des mit Natriumsuperoxyd und Soda gemischten Körpers im Porzellantiegel. Auch nebeneinander lassen sich so Schwefel und Chlor quantitativ bestimmen. Sind die Chlor- und Schwefelverbindungen in alkalischer Lösung nicht flüchtig, so wird die Oxydation am besten ausgeführt durch Eindampfen der Verbindungen mit wässeriger Natriumsuperoxydlösung, schwaches Glühen, und Auskochen mit konz. Natriumsuperoxydlösung. Eine ausführliche Beschreibung der Versuche soll folgen. *E. Thiele.*

Über die Sulfide von Nickel und Kobalt, von A. Villiers. (*Compt. rend.* **119**, 1263—1266.)

Wird die Lösung eines Nickelsalzes mit Weinsäure und einem Überschuſs von Soda versetzt, so wird durch Schwefelwasserstoff kein Sulfid ausgefällt sondern nur eine schwarze klare Lösung erhalten, während bei der Anwendung von Ammoniak statt Soda das Sulfid niederfällt. Das Schwefelnickel ist also im Entstehungsmoment in Schwefelnatrium, nicht aber in Schwefelammonium löslich. Kobaltsalze dagegen werden auch bei Anwendung von Soda und Weinsäure durch Schwefelwasserstoff quantitativ niedergeschlagen. *Rosenheim.*

Neues Reagenz zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in grünen Pflanzen, von A. BACH. (*Compt. rend.* **119**, 1218—1221.)

Verf. verwendet eine Lösung von 0.03 g Kaliumbichromat und 5 Tropfen Anilin auf ein Liter Wasser. 5 ccm dieser Lösung werden mit einem Tropfen einer 5 %igen Oxalsäurelösung und 5 ccm der auf Superoxyd zu prüfenden Lösung gemischt. Ist Superoxyd vorhanden, so erfolgt eine rotviolette Färbung, die durch Einwirkung von freier Überchromsäure auf Anilin entsteht. Als Empfindlichkeitsgrenze wurde 0.00072 g H_2O_2 im Liter ermittelt. *Rosenheim.*

Über Metallsulfide, von A. VILLIERS. (*Compt. rend.* **119**, 1208—1210.)

Die schwere Angreifbarkeit der gefällten Sulfide von Nickel und Kobalt durch Salzsäure steht mit der Nichtfällbarkeit der Metalle aus der Lösung ihrer neutralen mineralsauren Salze im Widerspruch. BAUBIGNY (*Compt. rend.* **94** und **95**) führte diese Nichtfällbarkeit auf die Existenz von Sulfhydraten der Metalle zurück, die in der Kälte löslich, beim Erhitzen sich zersetzten, so dafs dann die Sulfide ausfielen. Im Gegensatz hierzu will Verf. zeigen, dafs die Sulfide im Momente der Fällung in einer anderen Modifikation vorliegen, als nachdem sie einmal ausgefällt sind. *Rosenheim.*

Über die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt, von A. VILLIERS. (*Compt. rend.* **120**, 46—47.)

Verf. benutzt die in obiger Arbeit beschriebene Reaktion zum Nachweis geringer Spuren von Nickel neben gröfseren Kobaltmengen, indem er die mit Soda und Weinsäure versetzte Metallsalzlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Bei Abwesenheit von Nickel ist das Filtrat des Schwefelkobalts klar, bei Gegenwart des Metalls schwarz. Notwendig ist die Abwesenheit von Ammonsalzen in der Lösung. — Ähnliche, wenn auch weniger zuverlässige Reaktion erhält man bei Anwendung eines schwefelhaltigen Schwefelammoniums statt der Soda und Schwefelwasserstoffes. Zu quantitativen Trennungen ist die Reaktion nicht anwendbar. *Rosenheim.*

Volumetrische Bestimmung des Mangans, von J. REDDROP und HUGH RAMAGE. (*Journ. chem. Soc.* **67**, 268.)

Verf. haben die von L. SCHNEIDER (*Dingl. Pol. Journ.* **269**, 224) vorgeschlagene Methode weiter ausgearbeitet. Dieselbe beruht darauf, dafs eine Lösung von Mangan in Salpetersäure bei starkem Überschufs des letzteren rasch und vollständig durch Wismuttetroxyd zu Permanganat oxydiert wird. Die Lösung wird dann durch ein Asbestfilter filtriert, und das Permanganat mit einer Normallösung von Wasserstoffsuperoxyd titriert. Unter Berücksichtigung verschiedener Vorsichtsmafsregeln konnte mit Genauigkeit 0.05 mg Mangan bestimmt werden. *E. Thiele.*

Über die Titration des Fluorwasserstoffes, von TAMEMASA HAGA und YUKICHI OSAKA. (*Journ. chem. Soc.* **67**, 251.)

Verschiedene Indikatoren wurden bei Neutralisation der Flufssäure geprüft. Am geeignetsten erwies sich Phenolphtaleïn oder bei Neutralisation mit Ammoniak Rosolsäure. *E. Thiele.*

Titration von Jodlösungen mit Baryumthiosulfat, von R. T. PLIMTON und J. C. CHORLEY. (*Journ. chem. Soc.* **67**, 315).

Verf. ziehen das Baryumthiosulfat dem Natriumthiosulfat vor, besonders wegen der gröfseren Beständigkeit des Salzes und seiner Lösung. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten, von G. Lunge. (*Chem. News* 71, 132.)

Verf. wendet sich gegen die Ausführungen von Gladding (*Chem. News* 70, 181), welcher die Methode von Lunge durch verschiedene Modifikationen zu verbessern suchte. *E. Thiele.*

Bestimmung der Karbonate von Kalk und Magnesia in Erden, Aschen etc., von A. Trubert. (*Compt. rend.* 119, 1009—1010.)

Verf. bestimmt einerseits die aus einer gewogenen Menge des Materials durch Säuren austreibbare Kohlensäure, berechnet daraus die zur Zersertzung der Karbonate notwendige Säuremenge, behandelt mit dieser eine zweite Probe und wägt den Rückstand, der nun keine Erdkarbonate mehr enthalten soll. Nach dem Prinzip der indirekten Analyse läfst sich aus diesen beiden Faktoren der Kalk- und Magnesiagehalt berechnen. (Warum Verf. zahlreiche vorhandene gute Methoden durch eine neue schlechte ersetzen will, ist unerfindlich. Der Ref.) *Rosenheim.*

Über ein neues Schüttel- und Rührwerk, von E. Sauer. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 559.)

Über die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums, von A. Liversidge. (*Chem. News* 71, 134.)

Es wird über den Einflufs der Witterung auf Aluminiumplatten berichtet. Das beste käufliche Aluminium scheint danach an Beständigkeit dem Zink nicht überlegen zu sein. (Siehe auch das Referat *Diese Zeitschr.* 8, 404). *E. Thiele.*

Die Anwendung der Elektrizität zum Bleichen von Textilstoffen, von Louis J. Matos. (*Journ. Frankl. Inst.* 139, 177.)

Apparat für fraktionierte Destillation im Laboratorium, von Sydney Young und G. L. Thomas. (*Chem. News* 71, 177.)

Nitrocellulosefilter, von H. N. Warren. (*Chem. News* 71, 165.)

Chemisch reines Filtrierpapier wird durch Behandlung mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure in Trinitrocellulose übergeführt, gut gewaschen und getrocknet. Das so behandelte Papier soll die feinsten Niederschläge gut zurückhalten, während es schneller als gewöhnliches Papier filtriert. *E. Thiele.*

Neuer Apparat zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff, von J. D. Hinds. (*Chem. News* 71, 141.)

Über Verbrennungen, von Thomas T. P. Bruce Warren. (*Chem. News* 71, 140, 152.)

Es werden einige Modifikationen der gebräuchlichen Methode in Bezug auf die Verbrennung halogen- und schwefelhaltiger Körper vorgeschlagen. *E. Thiele.*

Über eine neue Polyphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$ und einige Verbindungen derselben.

Von

FRITZ SCHWARZ.

Die Eigenschaft des Phosphorsäureanhydrids, sich mit Wasser resp. Basen in verschiedenen Mengenverhältnissen zu verbinden, hat schon GRAHAM zur Aufstellung des Schemas veranlaſst:

$$3H_2O + P_2O_5 = 2H_3PO_4 \quad \text{Orthophosphorsäure,}$$
$$2H_2O + P_2O_5 = H_4P_2O_7 \quad \text{Pyrophosphorsäure,}$$
$$H_2O + P_2O_5 = 2HPO_3 \quad \text{Metaphosphorsäure.}$$

FLEITMANN und HENNEBERG[1] stellten dieser Reihe eine neue gegenüber, in der sie als Ausgangspunkt für alle Säuren sechs Moleküle Wasser wählten:

$$\text{I. } 6H_2O + 2P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4H_3PO_4 \quad \text{Orthophosphorsäure}$$
$$\text{II. } 6H_2O + 3P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3H_4P_2O_7 \quad \text{Pyrophosphorsäure.}$$
$$\text{III. } 6H_2O + 4P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2H_6P_4O_{13} \quad \text{Tetraphosphorsäure,}$$
$$\text{IV. } 6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31} \quad \text{Dekaphosphorsäure,}$$
$$\text{V. } 6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12HPO_3 \quad \text{Metaphosphorsäure.}$$

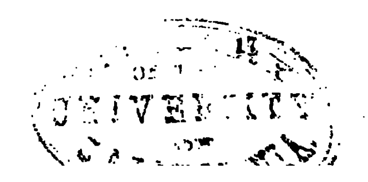
Zwischen Pyro- und Metaphosphorsäure sind zwei neue Glieder eingeschaltet. Die Konstitution des dritten gestaltet sich im Vergleich mit der Pyrophosphorsäure folgendermaſsen:

$$\underset{\text{Pyrophosphorsäure.}}{(OH)_2\overset{}{\underset{\|\atop O}{P}}-O-\underset{\|\atop O}{P}(OH)_2} \qquad \underset{\text{Tetraphosphorsäure.}}{(OH)_2\underset{\|\atop O}{P}-O-\underset{\|\atop O}{P}(OH)-O-\underset{\|\atop O}{P}(OH)-O-\underset{\|\atop O}{P}(OH)_2}$$

Das Natriumsalz der Tetraphosphorsäure ist nach den Untersuchungen von FLEITMANN und HENNEBERG als eine einfache und in gewissen Reaktionen von anderen Phosphaten verschiedene Verbindung aufzufassen; es unterscheidet sich beispielsweise vom metaphosphorsauren Natron durch die Unlöslichkeit der Magnesiumverbindung, vom pyrophosphorsauren Natron durch die Löslichkeit des Silbersalzes in einem groſsen Überschuſs des Natriumsalzes.

---

[1] *Lieb. Ann.* 65, 322.



Eine etwaige Annahme, es könnte ein Doppelsalz oder ein Gemisch von Natriummeta- und Pyrophosphat sein, wird durch die Arbeiten von FLEITMANN und HENNEBERG[1] widerlegt. Ebenso konnte die Behauptung GERHARDTS,[2] man habe es hier mit einem Pyrophosphat einer neuen Ordnung zu thun und zwar mit einer Doppelverbindung von $Na_4P_2O_7$ und $Na_2H_2P_2O_7$, welche beim Glühen $Na_6P_4O_{13}$ liefert, nicht aufrecht erhalten werden, da UELSMANN[3] Salze der Tetraphosphorsäure rein darstellte und analysierte.

Über das vierte Glied des neuen Schemas $6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$ (Dekaphosphorsäure) ist bis jetzt nur wenig bekannt; wahrscheinlich ist es wegen der geringen Krystallisationsfähigkeit dieser Verbindung nicht gelungen, ausreichendes Material zum Zweck eingehender Untersuchung zu erhalten. Die Analyse des Natriumsalzes ist nicht ausgeführt worden; aus dem Umstand, daſs ein dargestelltes Silbersalz dem Verhältnis $6Ag_2O : 5P_2O_5$ entspricht, kann nicht mit Sicherheit auf die Existenz dieser Verbindung geschlossen werden; dieselbe bedarf noch eingehender Untersuchung.

Die Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung von Polyphosphorsäuren liegt darin, daſs die geringen Differenzen in der Zusammensetzung der Polyphosphate es fast unmöglich machen, zu unterscheiden, ob man es bei einer geringen Beimengung von Metaphosphat mit einer homogenen Verbindung oder einem Gemisch verschiedener Phosphate zu thun hat. Dazu kommt noch, daſs alle diese Verbindungen schlecht krystallisieren. Trotz dieser Schwierigkeiten erschien es nicht ganz aussichtslos, einige Aufklärung in das Gebiet der Polyphosphorsäuren zu bringen, wenigstens vorläufig mit Sicherheit zu entscheiden, ob wirklich nur nach dem von FLEITMANN und HENNEBERG angegebenen Schema eine Vereinigung von Na_2O und P_2O_5 stattfinden kann. Von dieser Frage ausgehend, wandte ich mich zunächst der Untersuchung des Natriumsalzes der Tetraphosphorsäure zu; hierbei konnte ich die von FLEITMANN und HENNEBERG gemachten Erfahrungen im Allgemeinen bestätigen. Jedoch fiel mir öfters bei Gelegenheit der mikroskopischen Untersuchung auf, daſs sich neben den Blättchen des Tetraphosphats in geringer Menge

---

[1] *Lieb. Ann.* **65**, 322.
[2] *Compt. rend.* (1849), 12.
[3] *Lieb. Ann.* **118**, 99.

quadratische Kryställchen ausbildeten. Das Aussehen derselben liefs ohne weiteres erkennen, dafs man es hier nicht mit irgend einem der bekannten Phosphate zu thun habe, sondern dafs eine neue Verbindung vorliegen müsse.

Ich vermutete, dafs möglicherweise jene Verbindung ihren Platz zwischen Pyrophosphat und Tetraphosphat finden müfste. Denn es war mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dafs, wenn sich überhaupt in einer Schmelze, die in dem Verhältnis $6Na_2O:4P_2O_5$ dargestellt war, spurenweise eine andere Verbindung als Tetraphosphat bilden konnte, diese dann jedenfalls mehr der Zusammensetzung des Pyrophosphats oder einer demselben sehr naheliegenden Verbindung entsprach, da eine Tendenz zur Bildung phosphorsäurereicher Verbindungen bei einem Mangel an Metaphosphat durchaus nicht vorhanden ist. Mit diesen Betrachtungen stimmen die thatsächlichen Verhältnisse sehr gut überein; suchen wir uns den Bildungsvorgang der Polyphosphate durch Aufstellung einer Gleichung zu verdeutlichen! Tetraphosphat entsteht durch Zusammenschmelzen von einem Molekül Pyrophosphat mit zwei Molekülen Metaphosphat folgendermafsen:

$$Na_4P_2O_7 + 2NaPO_3 = Na_6P_4O_{13}.$$

Nimmt man an, es würde 1 Molekül Metaphosphat auf 1 Molekül Pyrophosphat einwirken und die Reaktion wie folgt verlaufen:

$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10},$$

so würde man eine Säure erhalten, die ihrer Konstitution nach zwischen der Pyrophosphorsäure und der Tetraphosphorsäure stände: die Triphosphorsäure.

```
(OH)2P—O—P(OH)2          (OH)2P—O—P(OH)—O—P(OH)—O—P(OH)2
     ||    ||                 ||      ||       ||       ||
     O     O                  O       O        O        O
Pyrophosphorsäure.                 Tetraphosphorsäure.

              (OH)2P—O—P(OH)—O—P(OH)2
                   ||      ||      ||
                   O       O       O
                    Triphosphorsäure.
```

Mit einiger Wahrscheinlichkeit liefs sich also die Existenz der Verbindung $H_5P_3O_{10}$ resp. $Na_5P_3O_{10}$ voraussagen.

Tetraphosphorsaure Salze.

Zur Darstellung des Natriumtetraphosphats wendet man 100 g wasserfreies Pyrophosphat auf 80 g (theor. 76.9) Hexametaphosphat an. Ersteres erhält man durch Entwässern von krystallisiertem, käuflichem Pyrophosphat oder durch anhaltendes Erhitzen von saurem Orthophosphat Na_2HPO_4. Das hexametaphosphorsaure Natron gewinnt man durch vollständiges Entwässern und darauffolgendes starkes Glühen des Phosphorsalzes ($NaNH_4HPO_4$) oder aus $Na_2H_2P_2O_7$, welch' letzteres nach v. Knorres Angabe[1] leicht zu erhalten ist, indem man zu einer mit Methylorange angefärbten konz. Lösung von Natriumpyrophosphat tropfenweise Salpetersäure zusetzt, bis der Farbenumschlag eintritt, d. h. die Lösung gerade sauer zu werden beginnt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle von $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ aus. Dieselben gehen beim Entwässern und Glühen in Metaphosphat über. Um das Hexametaphosphat zu erhalten, kühlt man die Schmelze durch Eintauchen des Platintiegels in kaltes Wasser rasch ab. Die Darstellungsweise des Tetraphosphats ist derjenigen des Triphosphats ganz analog und wird später besprochen werden.

Das Natriumsalz der Tetraphosphorsäure ergab auf wasserfreies Salz berechnet:

	Berechnet:	Gefunden:	Gefunden:
$6Na_2O$	39.57	—	—
$4P_2O_5$	60.43.	60.66.	59.96.

Der Wassergehalt erweist sich als sehr konstant; drei Präparate ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden:		
auf 36 Mol. H_2O:	40.81 %;	39.85;	39.64;	39.15.

Die Bildung des sauren Tetraphosphats $Na_4H_2P_4O_{13}$ aus dem sauren Pyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7$, welche Fleitmann und Henneberg beobachtet zu haben glauben, geht nach den von mir ausgeführten Bestimmungen nicht vor sich, sondern es entsteht nach Entfernung des Krystallwassers das wasserfreie Salz $Na_2H_2P_2O_7$, nach Entfernung des Konstitutionswassers sofort Metaphosphat nach der Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 = 2NaPO_3 + H_2O.$$

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* (1892) 21.

Ich erhielt folgende Zahlen:

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:
Krystallwasser	32.78	32.85	32.71
Krystall- und Konstit.-Wasser .	38.18	38.17	38.24

Präparat I. wurde zur Entfernung des Krystallwassers $^1/_2$ Stunde bei 220° im Trockenofen erhitzt, Präparat II. dagegen 2 Stunden bei 220°. Daraus ergiebt sich, daſs auch nach längerem Erhitzen auf 220° kein Konstitutionswasser weggeht, sondern bei dieser Temperatur der Verbindung die Zusammensetzung $Na_2H_2P_2O_7$ zuzuschreiben ist, während nach FLEITMANN und HENNEBERG der Prozeſs bei 220° folgendermaſsen verlaufen soll:

$$2Na_2H_2P_2O_7 = Na_4H_2P_4O_{12} + H_2O.$$

Für das von FLEITMANN und HENNEBERG schon untersuchte und näher beschriebene Baryum- und Silbersalz fand ich folgende Zusammensetzung.

Auf wasserfreie Substanz berechnet:

	Berechnet:	Gefunden:		Berechnet:	Gefunden:
6BaO	61.47	62.02	$6Ag_2O$	70.73	71.29
$4P_2O_5$	38.53	37.41	$4P_2O_5$	29.27	26.86

Das Silbersalz enthielt ca. 1.8 % Na_2O.

Triphosphorsaure Salze.

Zur Darstellung des Natriumsalzes der Triphosphorsäure wurden 100 g wasserfreies Pyrophosphat und 38.35 g Hexametaphosphat fein gepulvert, gut durcheinandergemischt und im Platintiegel dem Gebläsefeuer ca. 20—30 Minuten ausgesetzt. Nachdem die Masse einige Zeit im Fluſs gewesen ist, läſst man langsam abkühlen und löst in möglichst wenig kaltem Wasser auf. Die Krystalle, welche sich nach einigen Tagen ausschieden, wurden vorsichtig entwässert und im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt; die Präparate ergaben folgende Zusammensetzung:

I. 0.1412 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.1194 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0762 g P_2O_5 = 53.95 P_2O_5.

II. 0.5378 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.4494 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2867 g P_2O_5 = 53.31 P_2O_5.

Diese Zahlen beweisen, daſs wir es hier mit reinem Pyrophosphat zu thun haben, welchem ein P_2O_5-Gehalt von 53.39 % entspricht. Zudem ergab die mikroskopische Untersuchung, daſs die

Krystallmasse nur aus Nadeln bestand, deren Auftreten immer auf Pyrophosphat schliefsen läfst. Trotz mehrfacher Versuche wollte es mir auf diese Weise nicht gelingen, eine Verbindung von anderer Krystallform als derjenigen des Pyrophosphats zu erhalten. Ich versuchte deshalb mit Anwendung eines geringen Überschusses von Metaphosphat zum erwünschten Ziele zu gelangen und nahm auf 100 g Pyrophosphat, anstatt 38.5 g — 40 g Metaphosphat. Die aus einer derartigen Schmelze dargestellten Krystalle ergaben einen P_2O_5-Gehalt von 55.1—56.1 % und zeigten unter dem Mikroskop eine Krystallform, die etwa derjenigen des Magnesiumammoniumphosphats ähnlich war. Da dem P_2O_5-Gehalt von 56.0 % theoretisch eine Verbindung $9Na_2O + 5P_2O_5$ entspricht, so wurde eine Mischung, welche diesem Verhältnis gleichkommt, und zwar 100 g Pyrophosphat auf 19.2 g Metaphosphat zusammengeschmolzen; die erhaltenen Krystalle erwiesen sich jedoch als reines Pyrophosphat mit einem gefundenen P_2O_5-Gehalt von 53.86 und 54.10 %. Eine genügende Erklärung für das Auftreten der erwähnten Krystalle, die vielleicht eine andere Verbindung vorstellen, vermag ich leider nicht zu geben und mufs deshalb die Frage noch unentschieden lassen, ob unter den angegebenen Umständen eine Veränderung des Pyrophosphats möglich ist. Ein Versuch, durch Zusammenkochen von konz. Pyrophosphat- und Metaphosphatlösungen in allen möglichen Mengenverhältnissen einen Erfolg zu erzielen, blieb ohne genügendes Resultat. Es krystallisierte nur Pyrophosphat aus. Zwei von mir ausgeführte Analysen bestätigen die in allen Fällen sehr zuverlässige mikroskopische Untersuchung. Die Präparate ergaben wasserfrei:

54.69 % P_2O_5 und 53.97 % P_2O_5.

Nach diesen wiederholten Mifserfolgen erübrigte es nur noch, zu untersuchen, ob durch successive Zugabe eines Überschusses von Metaphosphat das Pyrophosphat schliefslich vielleicht derartig in Reaktion zu bringen sei, dafs gerade die gewünschte Verbindung $5Na_2O + 3P_2O_5$ entstehen mufste. Denn hatte sich schon beim Zusammenschmelzen von Pyro- und Metaphosphat im Verhältnis 100 : 76.8($6Na_2O : 4P_2O_5$) das Triphosphat in quadratischen Kryställchen, wenn auch in sehr geringer Menge gebildet, so mufste um so mehr in jeder anderen Mischung, die ihrer Zusammensetzung nach zwischen $6Na_2O + 4P_2O_5$ und $5Na_2O + 3P_2O_5$ lag oder dem letzteren Verhältnis ziemlich nahe kam, sich das neue Salz bilden. Wiederholt angestellte Versuche führten zu dem Ergebnis, dafs eine

Mischung von 100 g Pyrophosphat auf 50—55 g Metaphosphat am besten das Triphosphat rein liefert.

Bevor ich nun auf die Eigenschaften und Reaktionen der Triphosphorsäure resp. des Natriumsalzes derselben eingehe, möchte ich über die Darstellung und den Schmelzprozefs einige Angaben machen, da es von ganz besonderer Wichtigkeit ist, zur Herstellung und Untersuchung anderer Salze ein vollständig reines Ausgangsmaterial zu haben.

Nachdem die Schmelze der Natriumsalze ca. 15 Minuten in Flufs gewesen ist und durch Umrühren mit einem Platinspatel gut durcheinandergemischt ist, läfst man den Tiegel nach dem Löschen des Gebläsefeuers noch einige Zeit auf dem Ofen stehen, damit er sich langsam abkühlt. Die Masse erstarrt allmählich zu einem weifsen Glase. Das plötzliche Abschrecken der Schmelze durch Ausgiefsen auf eine kalte Platte oder durch Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser ist keineswegs zu empfehlen, da sich hierdurch ein Teil der Schmelze sofort in Pyro- und Metaphosphat zurückverwandelt, wobei sich am Rande des Gefäfses ein klares Glas bildet, ein Beweis, dafs sich Hexametaphosphat ausgeschieden hat. Die mikroskopische Untersuchung bestätigte dies in vollem Mafse, indem in solchen Fällen immer Krystalle von Pyrophosphat vorhanden waren. Auf das Lösen der Schmelze ist besonders Sorgfalt zu verwenden. Man übergiefst die in einzelne Stücke zerschlagene Schmelze mit kaltem Wasser, läfst einige Stunden oder über Nacht stehen und filtriert dann den ungelösten Rückstand ab, nachdem man vorher durch Umschütteln den am Boden des Gefäfses festhaftenden Teil so gut als möglich in Lösung gebracht hat. Durch rasche freiwillige Verdunstung (unter einem Abzug) kann die Krystallisation beschleunigt werden. Dieselbe beginnt, je nachdem sich die Lösung rasch oder langsam konzentriert hat, nach 2—5 Tagen. Krystalle aus einer Mutterlauge können nur dann Verwendung finden, wenn die erste Ausscheidung relativ wenig Ausbeute geliefert hat, da im anderen Fall die Lösung schon nach der ersten Krystallisation mit Metaphosphat sehr angereichert ist und infolgedessen das Präparat leicht verunreinigt werden kann. Das Pulvern der Schmelze und Auflösen in heifsem Wasser ist wegen der leichten Zersetzlichkeit des Triphosphats zu vermeiden. Insbesondere übt die ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung, welche beim Übergiefsen der gepulverten Schmelze mit Wasser stattfindet, einen sehr

unangenehmen Einflufs aus; man zerschlägt deshalb die Masse in einzelne Stücke und behandelt sie nur mit kaltem Wasser.

Die Krystalle des Triphosphats bilden am Boden des Krystallisationsgefäfses eine weifse bis durchscheinende Kruste, von der die Mutterlauge als eine Masse von Terpentinkonsistenz durch Abgiefsen leicht entfernt werden kann. Die Krystalle bringt man auf ein Filter, läfst einige Minuten abtropfen und trägt sie dann in dünner Schicht auf unglaziertes Porzellan auf; nach ca. 24 Stunden kann die Analyse ausgeführt werden. Die Präparate werden im Platintiegel bis zum Schmelzen entwässert, sodann zur Überführung der Triphosphorsäure in Orthophosphorsäure mit kalzinierter Soda aufgeschlossen:

I. 0.4641 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.4232 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2700 g P_2O_5 = 58.18 % P_2O_5.

II. 0.3732 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.3430 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2188 g P_2O_5 = 58.63 % P_2O_5.

III. 0.4249 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.3902 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2489 g P_2O_5 = 58.59 % P_2O_5.

IV. 0.5726 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.5146 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3283 g P_2O_5 = 57.33 % P_2O_5.
0.5549 g Na_2SO_4 = 0.2423 g Na_2O = 42.32 % Na_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Gefunden: III.	Gefunden: IV.
$5Na_2O$	42.12	—	—	—	42.32
$3P_2O_5$	57.88	58.18	58.63	58.59	57.33

Die Trennung des Natrons von der Phosphorsäure wurde durch Kochen mit Barytwasser ausgeführt.

Über den Wassergehalt des Natriumsalzes kann ich keine übereinstimmenden Resultate anführen, da dasselbe leicht verwittert und schon nach einigen Tagen mehrere Prozente Wasser verliert. Der Gehalt schwankt zwischen 23 und 28 %. Aller Wahrscheinlichkeit nach krystallisiert das Salz mit 16 Molekülen Wasser, da einige Bestimmungen, welche 1—2 Tage nach dem Trocknen der Krystalle ausgeführt wurden, diesem Wassergehalt einigermafsen entsprechen:

Berechnet auf 16 Mol. H_2O:	Gefunden:	Gefunden:	Gefunden:	Gefunden:
28.12 %	26.63	28.04	27.02	26.34.

Die geringste gefundene Menge Wasser ist 23.19 %, ein Gehalt, der 12 Molekülen entspricht (theor. 22.70 %).

Das triphosphorsaure Natron bildet eine weifse krystallinische Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Lösung reagiert

schwach alkalisch und behält diese Reaktion auch noch nach längerem Kochen. Der Übergang in Pyrophosphat vollzieht sich in der Siedehitze rasch; Orthophosphat entsteht beim Kochen nicht. Mit Magnesiamischung giebt das Triphosphat ebenso wie Pyrophosphat keinen Niederschlag; nach Zusatz von starkem Ammoniak entsteht sofort eine weiſse Fällung, da Triphosphorsäure durch dieses Reagens sofort in Orthophosphorsäure übergeführt wird. Mineralsäuren und einige organische Säuren verwandeln das Triphosphat schon in der Kälte in Pyrophosphat, in der Siedhitze auch in Orthophosphat.

Ein sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal, welches die Triphosphorsäure von der Pyrophosphorsäure scharf trennt, besteht darin, daſs erstere mit einem Überschuſs einiger Schwermetallsalze wie Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Zinksulfat nur in ganz konzentrierter, nicht aber in verdünnter Lösung Niederschläge bildet, und in keinem Fall quantitativ ausfällt, während Pyrophosphorsäure mit einem Überschuſs der genannten Reagentien auch aus verdünnten Lösungen quantitativ abgeschieden wird. Der Grund für diese Eigentümlichkeit der Triphosphorsäure liegt in der Bildung von Doppelsalzen, die sich nach einiger Zeit in schön ausgebildeten Krystallen von konstanter Zusammensetzung aus der Mischung des Natriumsalzes und Fällungsmittels ausscheiden.

Die freie Säure, aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff freigemacht, verwandelt sich in wässeriger Lösung sehr schnell in Pyrophosphorsäure; dementsprechend wird Eiweiſs nicht zum Gerinnen gebracht. Setzt man dagegen durch einen Tropfen Essigsäure die Triphosphorsäure aus der Natriumsalzlösung in Freiheit, so koaguliert sie in statu nascendi das Eiweiſs und zeigt hierin wieder einen charakteristischen Unterschied von der Pyrophosphorsäure. Daſs sich die Triphosphorsäure in wässeriger Lösung als unbeständig erweist, ist deshalb leicht erklärlich, weil eine relativ geringe Menge Wasser zur Umwandlung in Pyrophosphorsäure notwendig ist: dieselbe bildet sich nach folgender Gleichung:

$$2H_5P_3O_{10} + H_2O = 3H_4P_2O_7.$$

Zum Schluſs sei über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung, welche Herr Dr. Müller im mineralogischen Institut der technischen Hochschule zu Charlottenburg ausführte, folgendes erwähnt:

Das Natriumtriphosphat bildet vierseitige Täfelchen, stellt jedoch keine einfachen Kryställchen, sondern Zwillingsverwachsungen

dar. Im polarisierten Licht zeigt sich, dafs teils die Hälften der vierseitigen Täfelchen, teils nur Quadranten oder ganz unregelmäfsige Flächenteile zu den übrigen sich in Zwillingsstellung befinden. Nach der Schiefe der Auslöschung, die gegen die Zwillingsgrenze $8^1/_2$—9^0 beträgt, ist zu schliefsen, dafs die Krystalle dem triklinen System angehören.

Verbindungen der Triphosphorsäure, aus dem Natriumsalz dargestellt.

Triphosphorsaures Kobalt. Das Kobaltsalz der Triphosphorsäure, welches als amorpher Niederschlag beim Fällen aus konz. Lösung zu erhalten ist, löst sich, wenn man nicht ganz rasch und vorsichtig arbeitet, schon beim Filtrieren fast vollständig wieder auf, indem sich das Filtrat allmählich intensiv rot färbt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat, welches wegen der Leichtlöslichkeit nur in kleinen Mengen zu erhalten ist, erweist sich stets als natronhaltig. Das Verhältnis der gesammten Menge Base CoO und Na_2O zu P_2O_5 kommt dem des Triphosphats $5Na_2O:3P_2O_5$ sehr nahe, der Gehalt an CoO und Na_2O ist jedoch bei den verschiedenen Präparaten wechselnd.

Als ich jedoch das intensiv rotgefärbte Filtrat vom Kobaltniederschlag einer raschen freiwilligen Verdunstung überliefs, schieden sich aus dieser Flüssigkeit nach 1—2 Tagen sehr schöne Krystalle aus, welche bei der mikroskopischen Untersuchung ein ganz einheitliches Aussehen zeigten. Zur direkten Darstellung derselben verdünnt man die Lösungen des Natrium- und Kobaltsalzes mäfsig. d. h. ungefähr soweit, dafs sich beim Vermischen gerade kein Niederschlag bilden kann. Entsteht trotzdem eine Trübung, so läfst diese auf eine geringe Beimengung von Pyrophosphat schliefsen, welches auch aus verdünnter Lösung ausfällt; man entfernt dasselbe durch Abfiltrieren, wobei jedoch darauf zu achten ist, dafs die Flüssigkeit nicht geschüttelt wird, da sich durch einen plötzlichen Stofs oder durch rasches Umgiefsen leicht ein Niederschlag ausscheidet, welcher die Krystallbildung verhindert; manchmal tritt ein Farbenumschlag von Rot in Blau ein, indem sich zugleich unlösliche, kobaltreiche, blaue Verbindungen bilden. Auch wenn die Krystallisation schon begonnen hat, scheidet sich oft eine sehr geringe Menge eines amorphen Niederschlages in Form eines dünnen Überzuges an der Oberfläche der Flüssigkeit ab; man kann diese Verunreinigung sehr leicht beseitigen, indem man nach dem Abgiefsen der Mutterlauge die Krystalle mit Wasser gelinde schüttelt, wobei der Niederschlag

in der Flüssigkeit suspendiert und abgegossen werden kann. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und werden von demselben auch nicht zersetzt.

Die auf solche Weise dargestellte Verbindung bildet nach dem Trocknen sehr schöne, seideglänzende rosarote Kryställchen, welche gewöhnlich zu erbsengrofsen Stücken aggregiert sind. Beim Entwässern geht die rote Farbe in Blau über, in der Rotglut schmilzt das Salz zu einem klaren blauen Glase zusammen. In Säuren ist die Verbindung auch in geschmolzenem Zustand leicht löslich. Zum Zweck der Analyse wurde das Präparat im Platintiegel vollständig entwässert, geschmolzen und in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nachdem das Kobalt aus stark-ammoniakalischer schwefelsaurer Lösung elektrolytisch bestimmt war, wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamischung gefällt. Zur Trennung des Natrons von Kobalt und Phosphorsäure wurde mit Barytwasser gekocht, wobei Kobalt und Phosphorsäure ausfallen; nach Entfernen des überschüssigen Baryts konnte das Natrium als Natriumsulfat bestimmt werden. Der Niederschlag von Kobaltphosphat wurde in Salzsäure gelöst und nach dem Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure eingedampft, sodann in gewöhnlicher Weise analysiert.

I. 1.0232 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.3680 g Glühverlust . . . . . . = 35.96 % H_2O.
II. 0.6216 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.2290 g Glühverlust . . . . . . = 36.84 % H_2O,
0.0634 g Co = 0.0807 g CoO . . . . = 12.98 % CoO.
III. 0.1763 g wasserfreie Substanz, umgerechnet auf wasserhaltige Substanz (36.20 % H_2O) = 0.2763 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.0274 g Co = 0.0349 g CoO . . . . = 12.63 % CoO.
IV. 0.6492 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.2380 g Glühverlust . . . . . . = 36.66 % H_2O,
0.0633 g Co = 0.0806 g CoO . . . . = 12.41 % CoO,
0.2329 g Na_2SO_4 = 0.1017 g Na_2O . . = 15.66 % Na_2O,
0.3615 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2306 g P_2O_5 . = 35.52 % P_2O_5.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Gefunden: III.	Gefunden: IV.
2CoO	12.50	—	12.98	12.63	12.41
$3Na_2O$	15.59	—	—	—	15.66
$3P_2O_5$	35.70	—	—	—	35.52
$24H_2O$	36.20	35.96	36.84	—	36.66

Anfangs wurde nach der elektrolytischen Bestimmung des Kobalts versäumt, die Triphosphorsäure durch Kochen mit Mineralsäure in

Orthophosphorsäure überzuführen; aus diesem Grunde ist bei den Kobalt- und den noch zu beschreibenden Nickelsalzen nur je ein Resultat für Phosphorsäure angeführt. Wegen der Übereinstimmung des Kobaltgehaltes und der Analogie mit dem Nickelsalz kann jedoch kein Zweifel über die Existenz dieser Verbindungen herrschen.

Die Untersuchung des durch Fällung erhaltenen Niederschlags ergab, wie oben erwähnt, daſs der Gehalt an Kobaltoxydul und Natron schwankte. Zufälligerweise erhielt ich bei der ersten Fällung ein Präparat, dessen Kobaltgehalt auf die Existenz der Verbindung $4CoO + Na_2O + 3P_2O_5$ schlieſsen lieſs. Zu ihrer Darstellung wendet man am besten auf 1 g Natriumsalz 1.5—1.75 g Kobaltsulfat an. Man löst in möglichst wenig kaltem Wasser und gieſst die Lösung des Kobaltsalzes zu der des Natriumsalzes; bei genügender Konzentration scheidet sich ein rosarot gefärbter Niederschlag aus. Man filtriert sofort, ohne auszuwaschen, ab und bringt den Niederschlag auf eine Trockenplatte, auf welcher er in möglichst dünner Schicht aufzutragen ist, damit alle fremden Beimengungen sofort abgesaugt werden. Der Wassergehalt schwankt zwischen 29 und 33 %; er wurde in besonderen Proben bestimmt. Ich führe die Analysen dieser Präparate hier an, um zu zeigen, in welcher Weise der Gehalt an Kobaltoxydul und Natron wechselt.

I. 0.1724 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.0522 g Co = 0.0664 g CoO . . . = 38.51 % CoO.

II. 0.3296 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.1048 g Co = 0.1334 g CoO . . . = 40.47 % CoO,
0.2728 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1740 g P_2O_5 . = 52.79 % P_2O_5.

III. 0.2585 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.0874 g Co = 0.1113 g CoO . . . = 43.05 % CoO,
0.2130 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1359 g P_2O_5 . = 52.58 % P_2O_5.

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:	III. Gefunden:
4CoO	37.94	38.51	40.47	43.05
$1Na_2O$	7.89	—	—	—
$3P_2O_5$	54.17	—	52.79	52.58
			Verh. 5:2.86.	Verh. 5:2.86.

Das Verhältnis 5 : 2.86 (Base zu Säure), welches zufälligerweise zweimal gefunden wurde, kommt demjenigen des Triphosphats 5 : 3 näher als dem des Pyrophosphats 5 : 2.50 resp. 6 : 3. Doch können diese Analysenzahlen keineswegs einen Beweis für die Existenz der Verbindung $4CoO + Na_2O + 3P_2O_5$ geben.

Triphosphorsaures Nickel. Lösliche Nickelsalze zeigen dem Natriumtriphosphat gegenüber ganz genau dasselbe Verhalten wie Kobaltsalze. Bezüglich der Darstellung und Reaktionen sei deshalb auf das im Vorstehenden Angeführte verwiesen. Da die Untersuchung des durch Fällung erhaltenen Kobaltsalzes sich als aussichtslos erwiesen hatte, so wurde hier nur die krystallisierte Verbindung dargestellt und analysiert. Dieselbe bildet grüne Krystalle von seideglänzendem Aussehen; beim Erhitzen wird das Salz gelb und schmilzt in der Rotglut zu einem braunen Glase zusammen. Die Präparate wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und wie die Kobaltsalze analysiert:

I. 0.6258 g wasserhaltige Substanz ergaben:
 0.2292 g Glühverlust . . . . . = 36.62 % H_2O,
 0.0658 g Ni = 0.0837 g NiO . . . = 13.37 % NiO.
II. 0.4552 g wasserfreie Substanz, umgerechnet auf wasserhaltige Substanz (36.20 % H_2O) = 0.7134 g wasserhaltige Substanz ergaben:
 0.0712 g Ni = 0.0906 g NiO . . . = 12.70 % NiO.
III. 0.8928 g wasserhaltige Substanz ergaben:
 0.3306 g Glühverlust . . . . . = 37.03 % H_2O,
 0.0878 g Ni = 0.1118 g NiO . . . = 12.52 % NiO,
 0.3036 g Na_2SO_4 = 0.1325 g Na_2O . = 14.84 % Na_2O,
 0.4902 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3126 g P_2O_5 . = 35.01 % P_2O_5.

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:	III. Gefunden:
2NiO	12.50	13.37	12.70	12.52
$3Na_2O$	15.59	—	—	14.84
$3P_2O_5$	35.70	—	—	35.01
$24H_2O$	36.20	36.62	—	37.03.

Über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung des Kobalt- und Nickelnatriumphosphats $2CoO + 3Na_2O + 3P_2O_5 + 24H_2O$ ($CoNa_3P_3O_{10} + 12H_2O$) und $2NiO + 3Na_2O + 3P_2O_5 + 24H_2O$($NiNa_3P_3O_{10} + 12H_2O$) teilt mir Herr Dr. Müller folgendes mit: Die Kryställchen bilden rhombische Prismen, zu radialstrahligen Aggregaten vereinigt. Das Kobaltsalz ist etwas besser ausgebildet als das Nickelsalz. Sie haben gleichen Habitus und sind isomorph.

Triphosphorsaures Kupfer. Während ich bei der Darstellung der Nickel- und Kobaltsalze aus den Filtraten der Niederschläge sehr schön krystallisierte Verbindungen erhalten hatte, erwies sich bei dem Kupfersalz der Niederschlag selbst als ein sehr reines Präparat, genau dem Verhältnis 5 Base zu 3 Säure entsprechend,

die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle dagegen waren sehr unbeständig und leicht zerfliefslich; aufserdem war die Ausbeute gering. Eine Analyse der Krystalle ergab, dafs sich ein natronhaltiges Pyrophosphat ausgeschieden hatte.

Zur Darstellung des reinen Kupfersalzes wurden Natriumsalz und Kupfersulfat im Verhältnis 1 : 2 in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und diese Lösungen miteinander vermischt; der Niederschlag wurde sofort filtriert, auf die Trockenplatte gebracht und analysiert. Das Kupfer scheidet man aus schwach salpetersaurer Lösung elektrolytisch.

I. 0.2014 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.0520 g Glühverlust . . . . . = 25.82 % H_2O,
0.0576 g Cu = 0.0722 g CuO . . = 35.85 % CuO,
0.1200 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0766 g P_2O_5 = 38.03 % P_2O_5.
II. 0.3740 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.0942 g Glühverlust . . . . . = 25.19 % H_2O,
0.1080 g Cu = 0.1353 g CuO . . = 36.18 % CuO,
0.2260 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1442 g P_2O_5 = 38.55 % P_2O_5.
III. 0.3852 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.1012 g Glühverlust . . . . . = 26.27 % H_2O,
0.4212 g wasserhaltige Substanz ergaben:
0.1184 g Cu = 0.1483 g CuO . . = 35.21 % CuO.

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:	III. Gefunden:
5CuO	35.68	35.85	36.18	35.21
$3P_2O_5$	38.38	38.03	38.55	—
$13H_2O$	25.94	25.82	25.19	26.27.

Präparat I. war krystallinisch ausgefallen, liefs sich leicht entwässern und löste sich, trotzdem es schwach geglüht war, in Salpetersäure leicht auf. Präparat II. dagegen trat in amorpher Form auf und verlor den letzten Rest Wasser erst bei hoher Temperatur. Durch Schmelzen mit calcinierter Soda und etwas Salpeter konnte das wasserfreie Salz aufgeschlossen und der Analyse unterzogen werden. Beim dritten Präparat wurde die Wasserbestimmung in einer besonderen Probe ausgeführt.

Ein Versuch, das Bleisalz der Triphosphorsäure darzustellen, führte merkwürdigerweise zum Tetraphosphat. Während im allgemeinen Metaphosphat, Tetraphosphat, überhaupt phosphorsäurereiche Verbindungen, in wässeriger Lösung die Neigung haben, allmählich in Pyro- resp. Orthophosphat überzugehen, sehen wir bei

Gelegenheit der Darstellung des Bleisalzes eine umgekehrte Verwandlung vor sich gehen.

Zur Darstellung des Bleisalzes wurden drei verschiedene Präparate des Natriumsalzes angewandt; die entstandenen Niederschläge erwiesen sich immer als reine Tetraphosphate. Der Phosphorsäuregehalt der Natriumsalze war folgender:

58.20 %, 58.59 %, 57.33 %,

es sind dieselben Verbindungen, deren Analysen bei der Beschreibung des Natriumsalzes angeführt sind, welche auch zur Darstellung des Kupfersalzes angewandt wurden. Auf 1 g Natriumsalz nahm ich 2 g Bleinitrat. Schon aus verdünnter Lösung fällt ein dicker, weifser Niederschlag aus, welcher sich im Überschufs des Natronsalzes löst, jedoch vollständig abgeschieden wird, nachdem ein geringer Überschufs von Bleinitrat zugesetzt ist. Der Wassergehalt ist sehr wechselnd. Entwässern kann man bei genügender Vorsicht im Platintiegel, indem man zuletzt mit der Spitze der Flamme bis zum konstanten Gewicht erwärmt. Vorzuziehen ist es jedoch, die Wasserbestimmung im Porzellantiegel mit besonderen Proben vorzunehmen und die zur Analyse zu verwendende Substanz auf wasserfreies Salz umzurechnen. Das tetraphosphorsaure Blei bildet eine klebrige weifse Masse, die bei hoher Temperatur zu einem weifsen Glase zusammenschmilzt.

I. 0.5782 g wasserfreie Substanz ergaben:
  0.5510 g $PbSO_4$ = 0.4052 g PbO = 70.08 % PbO.
  0.2564 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1636 g P_2O_5 = 28.29 % P_2O_5.

II. 0.6708 g wasserfreie Substanz ergaben:
  0.3170 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2022 g P_2O_5 = 30.15 % P_2O_5.

III. 0.5625 g wasserfreie Substanz ergaben:
  0.5494 g $PbSO_4$ = 0.4043 g PbO = 70.19 % PbO,
  0.2578 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1645 g P_2O_5 = 29.24 % P_2O_5.

IV. 0.8412 g wasserfreie Substanz ergaben:
  0.8114 g $PbSO_4$ = 0.5971 g PbO = 70.98 % PbO.

V. 0.4249 g wasserfreie Substanz ergaben:
  0.2088 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1332 g P_2O_5 = 31.34 % P_2O_5.

		I.	II.	III.	IV.	V.
	Berechnet:	Gefunden:	Gefunden:	Gefunden:	Gefunden:	Gefunden:
6PbO	70.14	70.08	—	70.19	70.98	—
$4P_2O_5$	29.86	28.29	30.15	29.24	—	31.34

Präparat I. enthielt scheinbar etwas Natron.

Triphosphorsaures Baryum fällt schon aus verdünnten Natronsalzlösungen mit Chlorbaryum als weifser flockiger Niederschlag aus. Es wurden auf 1 g Natriumsalz 1.5 g Chlorbaryum angewandt; bei einem Überschufs des letzteren fällt die Phosphorsäure quantitativ aus. Der Niederschlag wurde filtriert und auf die Trockenplatte gebracht; er bildet eine feuchte weifse Masse, ähnlich dem tetraphosphorsauren Blei. Das Entwässern kann im Platintiegel vorgenommen werden; zur Entfernung des letzten Restes Wasser ist jedoch eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich. Will man ein stark erhitztes Präparat, welches in Säuren unlöslich ist, zur weiteren Analyse benutzen, so überschichtet man im Platintiegel mit der 3—4fachen Menge calcinierter Soda und schmilzt die ganze Masse bis zum klaren Flufs zusammen. Die erkaltete Schmelze wird dann in möglichst wenig Salzsäure gelöst, das Baryumoxyd als $BaSO_4$ ausgefällt, die Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt:

I. 0.5252 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.5112 g $BaSO_4$ = 0.3356 g BaO = 63.90 % BaO.
0.2972 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1896 g P_2O_5 = 36.10 % P_2O_5.
II. 0.3514 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.3370 g $BaSO_4$ = 0.2212 g BaO = 62.95 % BaO,
0.1956 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1248 g P_2O_5 = 35.51 % P_2O_5.

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:
5BaO	64.21	63.90	62.95
$3P_2O_5$	35.79	36.10	35.51.

Präparat I. war nicht vollständig entwässert; die gefundenen Analysenzahlen wurden deshalb auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

Triphosphorsaures Calcium. Das Calciumsalz hat mit dem Baryumsalz insofern Ähnlichkeit, als es ebenfalls aus verdünnten Lösungen als dicker, flockiger Niederschlag ausfällt; derselbe ist im Überschufs des Natriumsalzes leichter löslich als das Baryumsalz. Zum Unterschied von letzterem wird das Calciumsalz nach kurzer Zeit lufttrocken und stellt dann eine schneeweifse Masse dar, die sich von der Porzellanplatte in Form kleiner Blättchen leicht loslöst. Der Wassergehalt ist ziemlich konstant, er liegt zwischen 42 und 44 %. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz im Platintiegel entwässert und mit calcinierter Soda aufgeschlossen. Nach dem Lösen in Salzsäure wurde mit Ammoniak neutralisiert bis eben ein Niederschlag entstand; derselbe wurde in einigen

Tropfen Salzsäure wieder gelöst. Nach Zugabe von Natriumacetat wurde dann aus essigsaurer Lösung mit neutralem Kaliumoxalat der Kalk ausgefällt, die Phosphorsäure im Filtrat wie gewöhnlich bestimmt:

I. 0.4062 g wasserfreie Substanz ergaben:
0.1602 g CaO . . . . $= 39.44\,\%$ CaO,
0.3856 g $Mg_2P_2O_7 = 0.2460$ g P_2O_5 $= 60.56\,\%$ P_2O_5.

II. 0.5736 g wasserfreie Substanz ergaben:
0 2220 g CaO . . . . $= 38.70\,\%$ CaO,
0.5462 g $Mg_2P_2O_7 = 0.3485$ g P_2O_5 $= 60.75\,\%$ P_2O_5.

	Berechnet:	I. Gefunden:	II. Gefunden:
5CaO	39.66	39.44	38.70
$3P_2O_5$	60.34	60.56	60.75.

Präparat I. war nicht vollständig entwässert; die gefundenen Analysenzahlen wurden deshalb auf wasserfreie Substanz umgerechnet und ergeben zusammen gerade 100.

Triphosphorsaures Zink zeigt mit dem früher beschriebenen Kobalt- und Nickelsalz einige Ähnlichkeit, indem es ebenso wie diese nur aus konz. Lösung ausfällt und sich aus dem Filtrat als eine schön krystallisierte Verbindung ausscheidet. Zum Unterschied von Kobalt- und Nickelsalz ist jedoch der durch Fällung dargestellte Niederschlag identisch mit den aus dem Filtrat erhaltenen Krystallen.

Zur Darstellung wurden Natriumsalz und Zinksulfat im Verhältnis 1 : 1.70 in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und miteinander vermischt; es schied sich ein dicker, weifser Niederschlag aus, welcher etwas schwerer löslich ist als das Kobalt-, Nickel- und Kupfersalz. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen nimmt die Verbindung krystallinische Struktur an. Aus dem Filtrat schieden sich schon nach $^1/_2$ Stunde glänzende farblose Krystalle aus und nach ca. 24 Stunden war der Boden des Gefäfses mit einer Krystallschicht bedeckt. Nach dem Trocknen stellt die Verbindung ein schönes farbloses Krystallpulver dar, welches sich ebenso wie der durch Fällung erhaltene Niederschlag im Wassergehalt und in dem Verhältnis von Base zu Phosphorsäure als sehr konstant erweist.

Zum Zweck der Analyse wurde das Salz im Platintiegel bis zur vollständigen Entwässerung stark erhitzt, wobei es zu einem weifsen Glase zusammenschmilzt. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst, nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak nochmals mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und nach Zugabe von Natrium-

acetat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zn wurde so als ZnS bestimmt, P_2O_5 in gewöhnlicher Weise. Zur Bestimmung des Natrons wurde die essigsaure Lösung mit Ammonacetat hergestellt und nach dem Ausfällen des ZnS die Phosphorsäure durch Kochen mit Barytwasser vom Natron getrennt.

Die Wasserbestimmungen für alle dargestellten Präparate füge ich bei.

I.—III. sind die durch Fällung erhaltenen Niederschläge, IV.—VI. die Krystalle aus den Filtraten:

I. 0.3154 g Substanz ergaben:
0.0922 g Glühverlust . . . . . $= 29.23\,\%$ H_2O.

II. 0.3626 g Substanz ergaben:
0.1078 g Glühverlust . . . . . $= 29.73\,\%$ H_2O.

III. 1.1806 g Substanz ergaben:
0.3488 g Glühverlust . . . . . $= 29.54\,\%$ H_2O,
0.3886 g ZnS = 0.3246 g ZnO . . $= 27.50\,\%$ ZnO,
0.6904 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.4405 g P_2O_5 $= 37.31\,\%$ P_2O_5,
0.1612 g Na_2SO_4 = 0.0704 g Na_2O $= 5.96\,\%$ Na_2O.

IV. 0.4710 g Substanz ergaben:
0.1378 g Glühverlust . . . . . $= 29.26\,\%$ H_2O.

V. 0.4550 g Substanz ergaben:
0.1334 g Glühverlust . . . . . $= 29.32\,\%$ H_2O,
0.2664 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1700 g P_2O_5 $= 37.36\,\%$ P_2O_5.

VI. 0.2244 g Substanz ergaben:
0.0662 g Glühverlust . . . . . $= 29.50\,\%$ H_2O,
0.0760 g ZnS = 0.0635 g ZnO . . $= 28.29\,\%$ ZnO,
0.1320 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0842 g P_2O_5 $= 37.52\,\%$ P_2O_5.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Ber.:	Gef.:	Gef.:	Gef.:	Gef.:	Gef.:	Gef.:
4ZnO	28.13	—	—	27.50	—	—	28.29
$1Na_2O$	5.37	—	—	5.96	—	—	—
$3P_2O_5$	36.89	—	—	37.31	—	37.36	37.52
$19H_2O$	29.61	29.23	29.73	29.54	29.26	29.32	29.50

Über die mikroskopisch-krystallographische Untersuchung teilt mir Herr Dr. Müller folgendes mit: Das Zinksalz bildet prismatische Kryställchen, deren Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkanten ca. 20° geneigt ist; sie gehören daher einem schiefwinkligen System, wahrscheinlich dem triklinen an.

Vorstehende Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der königlichen technischen Hochschule zu Charlottenburg ausgeführt.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1895.

Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Austreiben desselben als Fluorwasserstoffgas.

Von

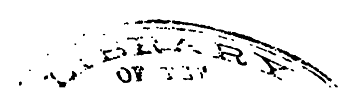
P. Jannasch und A. Röttgen.

Mit 2 Figuren im Text.

Die mannigfaltigen Schwierigkeiten und Umstände, welche häufig mit der quantitativen Bestimmung des Fluors verknüpft sind, veranlafsten uns, die Abscheidung dieses Halogens aus Gemischen auf einem anderen Wege als dem bisher üblichen (Schmelzen mit Natriumkarbonat oder Wägung als Siliciumfluorid) zu versuchen, und wählten wir hierzu den der Isolierung durch konz. Schwefelsäure. Zunächst mufste dafür eine geeignete Form der Ausführung gefunden und überhaupt die Richtigkeit und Brauchbarkeit einer direkten Austreibungsmethode bewiesen werden. Die vielen mühsamen und zeitraubenden Experimente, welche zur Erreichung des angestrebten Zieles erforderlich waren, möchten wir an dieser Stelle wenigstens angedeutet haben, denn nur ein zähes und konsequentes Weiterverfolgen zahlreicher von uns gemachter Beobachtungen führte uns schliefslich zu dem im Nachstehenden näher beschriebenen Verfahren und damit zu konstanten Resultaten.

Zunächst lassen wir zum besseren Verständnis unserer Methode eine Skizze des von uns benutzten Apparates auf S. 268 folgen.

Derselbe besteht nur aus Platin und wurde nach unseren Angaben von der Firma Heraeus in Hanau in bekannter Gediegenheit geliefert. Er stellt ein Destillierkölbchen A dar von 17 cm Höhe, dessen Kugel 75 ccm Flüssigkeit fafst. Der Hals besitzt eine Länge von 11 und einen Durchmesser von 1.9 cm. Die $^1/_2$ cm weite Ansatzröhre B, etwas über der Mitte der Hauptröhre beginnend, mifst 22 cm und ist am Ausgang 8 cm senkrecht nach unten gebogen. Ihr etwas verjüngtes Ende pafst luftdicht in die Tropfröhre des ungefähr 70 ccm fassenden Platintrichters T. Der Kolbenhals wird verschlossen mit der möglichst dicht anliegenden Platinkapsel K, welche ihrerseits zwei Einleitungsröhren trägt, wovon die eine r_1 (4.8 cm lang) dicht unter der Oberfläche endet, während die andere



$r_2 + r_3$ (20.6 cm lang) bis fast auf den Boden der Kugel reicht. Um nach Belieben einen Gasstrom durch die Flüssigkeit selbst, resp. nur durch den Luftraum des Kolbens leiten zu können, ist der Rohrteil r_3 abnehmbar, schliefst aber bei X luftdicht auf. Bevor der Versuch in Gang gesetzt wird, schiebt man das Ende des Entwickelungsrohres B in den umgestülpten Trichter fest hinein und

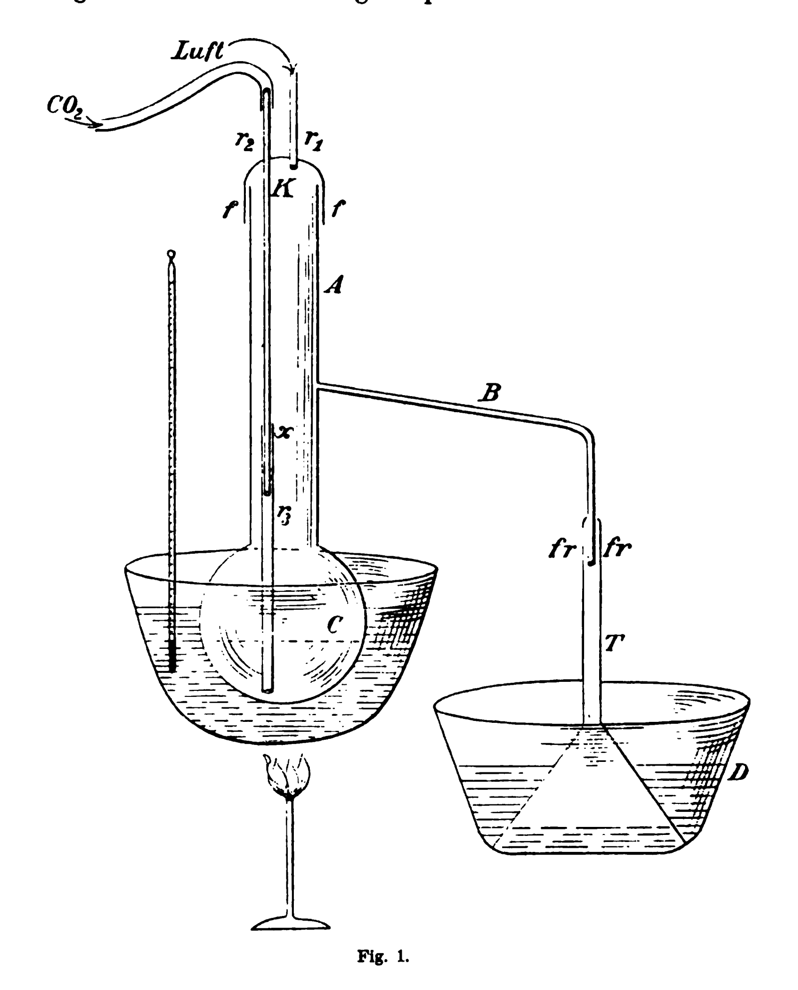


Fig. 1.

stellt letzteren auf den Boden der als Vorlage dienenden 400 ccm raumhaltigen Platinschale D, in welcher sich 75—100 ccm Natronlauge befinden, die man sich jedesmal durch Abwägung von 4 g chemisch reinem Natronhydrat (aus Natrium) etc. frisch bereitet. Jetzt gaben wir ungefähr 0.5 g über Schwefelsäure getrocknetes

Natriumfluorid in das Kölbchen, klammerten dasselbe in ein Stativ und schütteten mittels eines langen Trichters 20 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Um sicher zu sein, daſs alles Salz auf den Boden der Kugel gelangt und nicht etwa Spuren davon im Kolbenrohr haften blieben, lieſsen wir uns ein Wägegläschen von folgender Form anfertigen, dessen Röhre 15 cm lang war und also bis in die Mitte der Platinkugel reichte. Beim Füllen stülpt man den vorher aus-

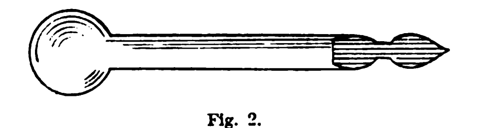


Fig. 2.

getrockneten Platinkolben über das geöffnete Wägeröhrchen bis zu dessen Kugel hinab und dreht jetzt das Ganze um u. s. f. Die Öffnung des Apparates wird nun mit *K* fest verschlossen und die Fuge *f f* sowohl wie diejenige *fr fr* mit einer konz. Guttaperchalösung in Benzol sorgfältig überpinselt. Die lange Röhre r_2 verbindet man mit einem Kippschen Kohlensäureapparat, die kurze r_1 mit einem Luft enthaltenden Gasometer und läſst die Kohlensäure relativ langsam, die Luft dagegen schneller durch den Apparat streichen. Man bediene sich zur Herstellung der Verbindungen nur tadelloser, etwas dickwandiger Schläuche und befestige sie an den Platinröhren endgültig mit Ligaturen aus weichem Kupferdraht. Auſserdem versehe man sie dicht am Rohrende mit Klemmschrauben zur event. Unterbrechung der Gasströme. Die Kohlensäure wie die Luft passiert vor ihrem Eintritt in den Kolben einen einfachen Trockenapparat (Woulffsche Flasche mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr).[1] Die Platinkugel taucht zu drei Viertel ihrer Höhe in konz. Phosphorsäure. In diesem Bade steigert man allmählich die Temperatur bis zu einem Maximum von 155—160°. Hierbei gehen, wie wir uns durch spezielle blinde Versuche überzeugten, nur Spuren von Schwefelsäure über (durchschnittlich in 5 Stunden 0.1 °/₀ auf $^1/_2$ g Substanz berechnet), welche die spätere Fällung des Fluors als Calciumfluorid nicht im geringsten benachteiligen. Die freigemachte Fluſssäure wird durch den Kohlensäureluftstrom aus dem Apparate fortgetrieben und in der Vorlage, wo ihr die Platintrichter-Einrichtung eine groſse Absorptionsfläche bietet, von der Natronlauge lebhaft und vollständig aufgenommen. Durch die entweichenden Gas-

[1] *Diese Zeitschr.* **6**, 303.

blasen findet in der Vorlage ab und zu ein leichtes Spritzen statt; es empfiehlt sich deshalb, die Platinschale mit einem durchbohrten Uhrglase zu bedecken, wodurch nicht blofs zufälligen Verlusten vorgebeugt, sondern auch an der Blankbleibung des Glases erkannt wird, dafs keine Flufssäure aus der Flüssigkeit entwichen ist. Das Vorhandensein eines absolut dichten Verschlusses am Apparate prüft man zeitweise dadurch, dafs man um die Stellen *f*, *fr* u. s. f. einen mit Ammoniak benetzten Glasstab führt, wobei keine weifsen Nebel auftreten dürfen. Nachdem der Versuch 4—6 Stunden[1] gedauert, entfernten wir die Flamme und liefsen den Gasstrom in etwas schnellerem Tempo durch den Apparat gehen, um die letzten etwa noch vorhandenen Flufssäurespuren zu entfernen. Nach völliger Erkaltung des Apparates kann derselbe nunmehr auseinandergenommen werden. Hierbei überzeugten wir uns durch Riechproben von dem Gelingen der Operation. Die in der Platinkugel befindliche Schwefelsäure zeigte, in ein Becherglas umgegossen, durchaus keine Partikelchen von unzersetztem Salz, und die mit derselben veranstaltete Prüfung auf Flufssäuregehalt ergab ein negatives Resultat. Zu diesem Zwecke wurde dieselbe mit Wasser verdünnt, schwach ammoniakalisch gemacht, erkalten gelassen und mit einigen Tropfen Chlorcalcium versetzt, wobei nicht eine Spur von Trübung entstand. Tauchte man aber einen mit Flufssäure befeuchteten Platindraht in die Lösung, so zeigten sich sofort deutliche Streifen von Calciumfluoridniederschlag.

Nachdem Trichter und Uhrschale mit warmem Wasser abgespült waren, schritten wir zur Fällung des übergetriebenen Fluors als Calciumfluorid. Um nicht erst das überschüssige Natron unserer Vorlage durch Umsetzen mit Ammonkarbonat[2] in Soda überführen zu müssen, hatten wir zum Verjagen der Flufssäure, wie oben angegeben wurde, einen kohlensäurehaltigen Luftstrom gewählt. Die so erhaltene Fluorlösung erhitzten wir nun direkt zum Sieden, gaben alsdann unter Umrühren (Platinspatel) eine heifse 25 $^0/_0$ige Chlorcalciumlösung im Überschufs hinzu und stellten die Fällung nach abermaligem Aufkochen zum Absetzen und Erkalten 1—2 Stunden bei Seite. Den Niederschlag sammelten wir danach auf einem ge-

[1] Spezielle Versuche über die genaue Zeitdauer der Austreibung sollen erst bei der Fortsetzung der Arbeit angestellt werden.

[2] Die Gegenwart von Ammonsalzen ist bei der Fällung des Fluors nach der Roseschen Methode thunlichst zu umgehen, da sich das Fluorcalcium darin etwas auflöst.

räumigen Filter und wuschen ihn mit heifsem Wasser hinreichend lange aus. Das Filter brachten wir samt Niederschlag noch feucht in die zuvor auf einer einfachen Handwaage tarierte frühere Fällungsschale, veraschten auf freier Flamme und glühten den Rückstand 15—20 Minuten lang. Derselbe wurde zunächst in der Schale gewogen. Er betrug durchschnittlich 5 g. Man durchfeuchtet nun die ganze entsprechend zerkleinerte Masse mit heifsem Wasser und nimmt endlich die vorsichtige Lösung des beigemengten kohlensauren Kalks in der berechneten Menge Eisessig (6 g oder 6.4 ccm), welche man zuvor mit 100 ccm Wasser verdünnt hat, vor, worauf die Flüssigkeit zum Vertreiben der Kohlensäure einige Zeit über der Flamme (Asbestteller) erwärmt wird. War solches erreicht, so gaben wir noch einen geringen Überschufs von verdünnter Essigsäure 1:4 hinzu (ca. 5 ccm), so dafs die Flüssigkeit schwach danach roch und sauer reagierte. Wir legen grofsen Wert darauf, die Essigsäure zum Lösen des essigsauren Kalks nicht zu konzentriert zu nehmen, da derselbe alsdann schwieriger angegriffen wird, so dafs später unter Umständen Calciumkarbonat bei dem zu wägenden Calciumfluorid verbleiben kann; aufserdem ist die Gefahr vorhanden, dafs gröfsere Mengen von Eisessig bei der Operation des Verdampfens etwas zersetzend auf das Fluorkalium selbst einwirken. Die, wie oben beschrieben, mit Essigsäure schwach angesäuerte Flüssigkeit mufs zur Trockne gedampft und so lange auf dem Wasserbade erhitzt werden, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist. Eine vollständige Entfernung der freien Essigsäure ist unbedingtes Erfordernis, da sich das Fluorcalcium darin nicht unerheblich löst, was zu gröfseren Verlusten Veranlassung geben würde. Jetzt erst darf der Trockenrückstand mit heifsem Wasser behandelt und das unlösliche Calciumfluorid abfiltriert werden. Das restierende Fluorcalcium besitzt eine hohe spezifische Schwere und erscheint stets dunkel bis grauschwarz gefärbt. Es erwies sich als klar filtrierbar und gut auswaschbar im Gegensatz zu der direkt in essigsaurer, kochender Lösung mit Chlorcalcium bewerkstelligten Fällung. Sollten beim Abfiltrieren gelegentlich die ersten Anteile trüb durchlaufen, so giefst man sie nochmals durch das Filter zurück, was fast immer auszureichen pflegt. Ist der Niederschlag mit heifsem Wasser genügend ausgewaschen, so kann er noch feucht im Platintiegel verascht und schwach geglüht werden. Man hüte sich aber vor jeder unnötigen Übertreibung, sowohl des Auswaschens als auch des Glühens, in Anbetracht einer wenn auch äufserst geringen Löslich-

keit des Niederschlags, sowie der Verflüchtigung von Fluor. Im letzteren Falle durchfeuchte man den Tiegelinhalt mit reiner Flufssäure, verdampfe und glühe noch einmal.

Da wir bei unseren Versuchen konstant etwas über 1 % Fluor zu wenig fanden und wir uns doch nach jeder vorgenommenen Operation durch die sorgfältigste Prüfung überzeugt hatten, dafs dabei keine Spur Flufssäure verloren gegangen, so analysierten wir unser Versuchsmaterial für sich nach der Roseschen Methode. Wir lösten hierzu dieselbe Menge in ca. 100 ccm Wasser, gaben die gleiche Quantität Soda wie oben hinzu und führten die Fällung des Fluors und dessen Wägung genau wie sonst aus. Allein das Endresultat aller Analysen auf dem Wege der direkten Lösung stimmte mit demjenigen unserer Austreibungsmethode sehr gut überein, d. h. wir hatten den sicheren Beweis geliefert, dafs das uns zur Verfügung stehende Präparat[1] von Natriumfluorid keinen höheren Fluorgehalt besafs.

Analytische Resultate.

A. Nach unserer Methode.

I. Analyse. — 0.5542 g NaF gaben = 0.4974 g CaF_2 = 0.2430 g F (ber. = 0.2512 g).

II. Analyse. — 0.5400 g NaF gaben = 0.4860 g CaF_2 = 0.2374 g F (ber. = 0.2447 g).

III. Analyse. — 0.4262 g NaF gaben = 0.3846 g CaF_2 = 0.1879 g F (ber. = 0.1932 g).

B. Nach Roses Methode.

I. Analyse. — 0.4833 g NaF gaben = 0.4361 g CaF_2 = 0.2130 g F (ber. = 0.2191 g).

II. Analyse. — 0.4829 g NaF gaben = 0.4370 g CaF_2 = 0.2135 g F (ber. = 0.2189 g).

III. Analyse. — 0.3433 g NaF gaben = 0.3086 g CaF_2 = 0.1508 g F (ber. = 0.1556 g).

Destillationsmethode.				Lösungsmethode.			
	Gefunden:	Theorie:	Differenz:		Gefunden:	Theorie:	Differenz:
I.	43.85 %	45.33 %	1.48 %	I.	44.07 %	45.33 %	1.26 %
II.	43.96 „	45.33 „	1.37 „	II.	44.21 „	45.33 „	1.12 „
III.	44.09 „	45.33 „	1.24 „	III.	43.92 „	45.33 „	1.41 „
		Mittel	1.36 %			Mittel	1.26 %

Auf der von uns festgestellten Grundlage der quantitativ durchführbaren Isolierung des Fluors als Fluorwasserstoff weiter bauend,

---

[1] Aus Flufssäure und reinem Natronhydrat auf dem Wege der Neutralisation dargestellt. Die sich ausscheidenden Krystalle waren durch zweimalige Umkrystallisation gereinigt und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet.

gedenken wir jetzt die bisher so komplizierte Bestimmung dieses Halogens in verschiedenen Gemischen bedeutend vereinfachen zu können. Zunächst sollen von uns nach dem neuen Verfahren Fluorbestimmungen in dem Kryolith und dem Flufsspat ausgeführt werden. Durch Schmelzen mit Hydronatriumsulfat im Luftbade bei verhältnismäfsig niederen Temperaturen, sowie bei höheren Hitzegraden mit saurem phosphorsaurem Natron hoffen wir auch das Fluor in Silikaten besser und schneller als früher zu ermitteln. Zersetzungen mit freier konz. Phosphorsäure an Stelle von Schwefelsäure sind bereits mit Erfolg von uns vorerst für das Natriumfluorid unternommen worden. Die letztere Austreibungsart soll auch zu einer genauen titrimetrischen Bestimmung des Fluors ausgearbeitet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1895.

Über Metalltrennungen in einem Chlorwasserstoffstrome.

Von

P. Jannasch und F. Schmitt.

II. Mitteilung.

1. Trennung von Arsen und Blei.

Die zur allgemeinen Begründung der obigen Methode erforderlichen Versuche und Analysen sind bereits von dem Einen von uns in einer vorläufigen Mitteilung publiziert worden.[1] Die nachfolgende Arbeit enthält die genaueren Angaben hierüber und die weitere Ausdehnung des Salzsäureverfahrens auf eine gröfsere Anzahl von Metalltrennungen.

Zur quantitativen Trennung der überschriftlich aufgeführten Metalle wurde ein Gemisch von Bleinitrat und arseniger Säure in eine erst vor kurzem näher beschriebene Destillationsröhre aus Kaliglas[2] gegeben, mit möglichst wenig Salpetersäure und Wasser darin gelöst und nun die überschüssige Säure vorsichtig verjagt durch Überleiten von trockner Luft bei einer Temperatur von 120°, wozu wir uns eines Paraffinbades (am besten in einer tiefen Porzellanschale) bedienten. Die zurückbleibende Salzmasse unterwarfen wir jetzt der Einwirkung eines trocknen Salzsäurestromes unter Benutzung einer schon früher ausführlich erläuterten Einrichtung.[3] Die sämtlichen Vorlagen des betreffenden Apparates enthielten 10 %ige Salpetersäure. Bei unseren ersten Versuchen erhitzten wir anfänglich das vorliegende Gemisch von Arsensäure und Bleinitrat annähernd eine Stunde im Wasserbade und sodann zwei weitere Stunden im Paraffinbade bei einer Temperatur von 150—160°. Rationeller ist es aber, gleich von Beginn an flüssiges Paraffin zu nehmen und die Temperatur allmählich bis auf 200° zu steigern, eine Abänderung, welche in der Hälfte der angegebenen Zeit zum Ziele führt. Dabei geht alles Arsen als Chlorarsen über. Nach Beendigung und Unterbrechung der Destillation wurden die Vorlageflüssigkeiten in einer geräumigen Porzellanschale gesammelt, unter

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3335.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 194.

[3] *Diese Zeitschr.* 6, 303.

zeitweiser Zugabe von konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade völlig eingedampft, der Rückstand von Arsensäure mit etwas Wasser aufgenommen, von mechanischen Verunreinigungen abfiltriert und das Filter mit heifsem Wasser ausgewaschen. In dem Filtrat fällt man das Arsen mit der berechneten Menge von Magnesiumchlorid (wenigstens 2 ccm einer 25 $^0/_0$igen $MgCl_2 . 6 H_2O$-Lösung auf 0.3 g angewandtes As_2O_3) und behandelt den erhaltenen Niederschlag wie bekannt.[1]

Das im Destillationsapparat zurückgebliebene Chlorblei spült man mit heifsem Wasser in ein Becherglas, fügt etwas konz. Salzsäure hinzu und löst bei Kochhitze, aus welcher Flüssigkeit das Blei entweder mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd,[2] oder mit verdünnter Schwefelsäure etc. gefällt werden kann. Auch ist eine direkte Wägung des Bleis als Bleichlorid in dem Destillationsrohr selbst möglich, wenn man vorher die noch darin vorhandenen Salzsäuredämpfe unter schwacher Erwärmung durch einen trocknen Luftstrom verdrängt. Das Filtrat von der Bleifällung wurde stets mit Ammonsulfid und Ansäuren auf Arsen geprüft, erwies sich aber regelmäfsig frei davon. Eine Verunreinigung des Arsens mit Blei haben wir niemals nachweisen können.

Analytische Resultate.

I. Analyse.	As_2O_3:	$Pb(NO_3)_2$:	II. Analyse.	As_2O_3:	$Pb(NO_3)_2$:
Angewandt	= 0.1172 g	0.4052 g	Angewandt	= 0.2046 g	0.4450 g
Gefunden	= 0.1173 g	0.4047 g	Gefunden	= 0.2030 g	0.4442 g
Differenz	+ 0.0001 g	− 0.0005 g.	Differenz	− 0.0016 g	− 0.0008 g.[3]

2. Trennung von Arsen und Kupfer.

In analoger Weise wie Arsen und Blei wurden Kupfer und Arsen getrennt. Aus Ausgangsmaterial benutzten wir reines metallisches Kupfer und arsenige Säure. Die Vorbehandlung war die-

[1] Vergl. *Journ. prakt. Chem.* 45, 99.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 305.

[3] Die genauen Wägungszahlen sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden. Von sämtlichen hier aufgeführten Metallgemischen sind mindestens vier, teilweise sechs und in zwei Fällen sogar bis zu acht Analysen ausgeführt worden. Die Ausrechnung auf Prozente mufs von der Gesamtmenge der angewandten Einzelverbindungen erfolgen, zumal Versuchsfehler von 0.0005—0.0010 g As_2O_3 nur allzusehr in das Bereich der Möglichkeit gehören.

selbe wie bei Blei und Arsen. Als Destillationstemperatur nahmen wir zunächst 150—180 und 200—250° während zwei Stunden. Das analytische Resultat zeigte uns, dafs bei diesen Wärmeverhältnissen die Zersetzung resp. Trennung des vorhandenen Kupfernitrats und Arsensäureanhydrids keine vollständige ist:

I. Versuch bei 150—180°.

Cu:		As_2O_3:	
Angewandt	= 0.3784 g	Angewandt	= 0.0764 g
Gefunden	= 0.3950 g	Gefunden	= 0.0550 g
Differenz	+ 0.0166 g.	Differenz	− 0.0214 g.

II. Versuch bei 200—250°.

Cu:		As_2O_3:	
Angewandt	= 0.3624 g	Angewandt	= 0.2152 g
Gefunden	= 0.3776 g	Gefunden	= 0.1996 g
Differenz	+ 0.0152 g.	Differenz	− 0.0156 g.

Da sich bei einer Zunahme der Wärme um 50—70° das Resultat nicht unbedeutend gebessert hatte, war deutlich die Abhängigkeit des Trennungserfolges von der Höhe der Destillationstemperatur erwiesen.

Das bis dahin zum Heizbad angewandte Paraffin erfüllte seinen Zweck wegen seines lästigen Rauches etc. recht schlecht. Es wurde deshalb anstatt dessen konz. Phosphorsäure genommen, welche sich bequem auf 200—300° und darüber hinaus ohne Dampfbildung erhitzen läfst. Bei einem dritten Trennungsversuche von Arsen und Kupfer wurde nunmehr die Temperatur im Phosphorsäurebade auf konstant 300° zwei volle Stunden gehalten, wodurch uns die vollständige Verflüchtigung des Arsens gelang.

Die Vorlageflüssigkeiten wurden genau so weiter behandelt wie es oben bei der Trennung von Arsen und Blei angegeben ist. Das gebildete, nicht flüchtige Chlorkupfer wird mit Wasser und ein paar Tropfen Salpetersäure aus dem Destillationsgefäfs in eine Berliner Porzellanschale gebracht, darin dreimal mit reiner konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft, dann mit wenig Wasser und Säure wieder aufgenommen, in einen gewogenen Porzellantiegel gegeben, eingetrocknet, längere Zeit bedeckt im Nickelluftbade erhitzt und nach Verflüchtigung der meisten Salpetersäure mit der freien Gasflamme erst äufserst gelinde, zum Schlufs kräftig geglüht.



Analytische Resultate.

	I. Analyse. Cu:	As_2O_3:		II. Analyse. Cu:	As_2O_3:
Angewandt	= 0.4016 g	0.1018 g	Angewandt	= 0.3730 g	0.1688 g
Gefunden	= 0.4009 g	0.1034 g	Gefunden	= 0.3717 g	0.1674 g
Differenz	− 0.0007 g	+ 0.0016 g.	Differenz	− 0.0013 g	− 0.0014 g.

Bei der Verwendung von syrupdicker Phosphorsäure stellte es sich bald heraus, dafs diese Flüssigkeit Temperaturen bis zu 300° ohne auffällige Zersetzung verträgt; allein sie besafs die grofse Unannehmlichkeit, dafs sie von 250° ab das Glas stark angriff. Zudem wird die Säure bald dunkel und schmutzig, und sie wieder zu reinigen, ist viel zu beschwerlich, da sie sich in konz. Zustand nicht filtrieren läfst. Um den aufgeführten Übelständen flüssiger Heizbäder zu entgehen, konstruierten wir uns zur Aufnahme unseres Destilliergefäfses ein besonderes Luftbad. Dasselbe besteht aus starkem Nickelblech, hat die Form einer tiefen Mulde (Höhe = 11.2 cm, Länge = 14.8 cm und Breite = 4.5 cm) und ist zur Beobachtung der sich im Apparate vollziehenden Reaktion mit zwei einander gegenüber liegenden Glimmerfensterchen versehen. Rechtsseitig befindet sich ein Einschnitt für das Schliffende des Destillators. In dem abnehmbaren Deckel sind die Öffnungen für das Zuleitungsrohr des Destillationsgefäfses und für das Thermometer angebracht. Ein im Innern des Kastens parallel durchgeführter Nickeldraht trägt eine Drahtnetzdecke als Stütze des Glasapparates. Es lassen sich in diesem Luftbade mit einem einzelnen Flachbrenner bequem Temperaturen von 100—360° erreichen. Für noch höhere Grade bis 450° genügen zwei einfache Gasflammen. Die sämtlichen nachstehenden Metalltrennungen sind in einem solchen Nickel-Luftbade[1] bewerkstelligt worden.

3. Trennung von Arsen und Eisen.

Das Versuchsmaterial bestand aus arseniger Säure und reinstem Eisendraht (Klavierdraht). Die abgewogenen Mengen wurden in dem Destillationsgefäfs mit nicht zu stark verdünnter Salpetersäure aufgelöst, worauf die Vertreibung aller Flüssigkeit im Luftstrome bei 120—130° erfolgte. Für letztere specielle vorbereitende Operation ist von uns immer das Phosphorsäurebad beibehalten worden. Die Destillation im Salzsäurestrome nahmen wir nun in unserem Luft-

[1] Dasselbe hat uns die hiesige Firma Desaga in vortrefflicher Ausführung geliefert.

bade bei 110—120° vor, wozu wir durchschnittlich $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunde brauchten. Schon unter 100° traten stromweise übergehende Dämpfe von Chlorarsen auf. In der ersten halben Stunde war ersichtlich alles Arsen überdestilliert; zur Sicherheit wurde indes die oben angegebene Zeit eingehalten. Nach Beendigung der Destillation blieb das Eisen in schönen braungrünen, metallisch glänzenden Schuppen von Chlorid zurück. Dasselbe löste sich in kleinen Mengen kalten Wassers völlig klar auf. Die Eisenlösung wurde vor ihrer Fällung mit Ammoniak erst unter Zusatz von etwas Salpetersäure gekocht, da sie stets gewisse Mengen von Eisenchlorür enthält (cf. weiter unten bei 6). Das gewogene Eisenoxyd lösten wir in konz. Salzsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von einigen Tropfen Salpetersäure und prüften sodann die stark verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas auf einen etwaigen Arsengehalt; sie erwies sich aber stets vollkommen frei davon. —

Das in den Vorlagen befindliche Arsen wurde nach 1. bestimmt.

Analytische Resultate.

I. Analyse.	Fe:	As_2O_3:	II. Analyse.	Fe:	As_2O_3:
Angewandt	= 0.2144 g	0.1948 g	Angewandt	= 0.1962 g	0.2078 g
Gefunden	= 0.2142 g	0.1942 g	Gefunden	= 0.1956 g	0.2070 g
Differenz	− 0.0002 g	− 0.0006 g.	Differenz	− 0.0006 g	− 0.0008 g.

4. Das Verhalten von Arsen und Zinn im Salzsäurestrom.

Angewendet wurde als Zinnmaterial reinste Zinnfolie. Eine besondere quantitative Prüfung derselben ergab 99.3—99.5 % Zinngehalt. Der Rest bestand aus zufälligen Verunreinigungen, darunter sehr geringe Mengen von Eisen; Blei, Kupfer, Wismut und Zink dagegen waren nicht vorhanden. Da sich Zinn in Salpetersäure nicht löst, mufste hierzu schwaches Königswasser verwandt werden. Die abgewogene Substanz (As_2O_3 + Sn) wurde im Destillationsgefäfs mit Königswasser (10 Vol. konz. Salpetersäure + 2 Vol. konz. Salzsäure) gelöst und die Lösung im Luftstrome zur Trockne verdampft; jedoch legten wir hierbei aus Rücksicht auf etwaige Metallverflüchtigungen gleich die mit verdünnter Salpetersäure (1 : 10) gefüllte, zweifache tubulierte Absorptionskugel vor. Dieselbe wird später mit ihrer Flüssigkeit in den Salzsäuredestillationsapparat eingeschaltet. Das getrocknete Gemenge der Oxyde wurde bei einer Temperatur von 150—180° während zwei Stunden im Salzsäure-

strome erhitzt. Bereits unter 100° liefsen sich dicke weifse Dämpfe beobachten, die sich teilweise an den kalten Stellen in Tafelkrystallen ansetzten, aber bald wieder verschwanden. Bei 120° etwa sah man das Salzgemisch im Rohr geschmolzen. Nach kurzer Zeit darauf zeigte sich, dafs sich sowohl das Arsen als auch das Zinn glatt als Chlorid verflüchtigt hatte, denn der ganze Glasapparat war absolut trocken und leer. Eine Trennung beider Metalle auf diesem Wege ist also nicht zu erreichen und wohl ebenso wenig bei entsprechend niederen Temperaturen. Aber die gemachten Erfahrungen lieferten uns die Grundlage für eine leichte und genaue Trennung des Zinns von schwerer flüchtigen Metallchloriden, wie denjenigen des Silbers, Bleis, Kupfers, Kadmiums, Kobalts, Nickels, Zinks etc.

5. Trennung von Zinn und Blei.

Zur Verwendung gelangten Zinnfolie und Bleinitrat. Das Gemenge derselben wurde mit schwachem Königswasser (vgl. oben bei 4) in dem Destillationsgefäfs vollständig oxydiert und die überschüssige Säure im trocknen Luftstrome bei 120° verjagt. Vorsichtshalber war hierbei wieder die Kugelvorlage mit dem Destillator verbunden. Die restierende trockne weifse Salzmasse gelangte nun zur Destillation im Salzsäurestrome bei 200°. Die von der Salzsäure ausgeübte Reaktion machte sich schon bei 50° bemerkbar und es erschien nach etwa $^1/_2$ Stunde die Abdestillation des gebildeten Zinnchlorids als beendet, so dafs wir uns bei den nachfolgenden Trennungen von Zinn und Blei durchschnittlich mit einer fünfviertelstündigen Erhitzung begnügen konnten. Da eine Konzentration des erhaltenen Destillates, der grofsen Flüchtigkeit des Zinnchlorids wegen, nicht anging, bestimmten wir das Zinn darin auf die folgende Art: die Vorlageflüssigkeiten wurden sorgfältig in ein grofses Becherglas gespült und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei sich das Zinn teilweise als Hydroxyd ausscheidet. Dieser flockige Niederschlag löst sich sofort auf durch ein weiteres Hinzufügen von reinem Ammonsulfid, aus welcher Lösung man jetzt das Zinn durch Ansäuern mit konz. Salzsäure als bräunlich gefärbtes Schwefelzinn herausfällt. Die erhaltene Fällung läfst man bedeckt noch einige Zeit auf dem Wasserbade stehen, bis sich der Niederschlag ordentlich abgesetzt hat, worauf man unter fortwährendem Heifshalten der Flüssigkeit abfiltriert und schliefslich mit warmem, ammonnitrathaltigem (10%igem) Schwefelwasserstoffwasser auswäscht. In das vollkommen farblose und klare Filtrat leiteten wir längere Zeit

Schwefelwasserstoffgas ein, ohne dafs etwas ausfiel. Es war also alles Zinn aus der Lösung entfernt. Den Niederschlag trocknet man recht vollständig bei 90°, löst ihn sauber vom Filter, verascht dieses für sich im Roseschen Tiegel, fügt die bei Seite gestellte Hauptmenge hinzu, zerkleinert alle groben Stückchen mit einem Glasstäbchen und röstet endlich das Ganze längere Zeit unter Luftzutritt bis keine schwefelige Säure mehr entweicht. Nun erst darf die Hitze etwas gesteigert werden. Zum Schlufs endlich glüht man mäfsig stark im Sauerstoffstrome bis zu einem konstanten Gewicht.[1] Das von uns erhaltene Präparat besafs eine graue Farbe und war vollkommen unlöslich in Salpetersäure.

Analytische Resultate.

I. Analyse.	Sn:	$Pb(NO_3)_2$:
Angewandt	= 0.4262 g	0.3544 g
Gefunden	= 0.4241 g	0.3531 g
Differenz	− 0.0021 g	− 0.0013 g.

II. Analyse:	Sn:	$Pb(NO_3)_2$:
Angewandt	= 0.3988 g	0.3958 g
Gefunden	= 0.3980 g	0.3942 g
Differenz	− 0.0008 g	− 0.0016 g.

6. Trennung von Zinn und Kupfer.

Die angewandte Substanz bestand aus einem Gemenge von Zinnfolie und reinem metallischen Kupfer. Die zur Lösung derselben verwandte Flüssigkeit war Königswasser (5 Vol. Salpetersäure + 1 Vol. Salzsäure). Die Verjagung der überschüssigen Säure etc. geschah wie sonst. Die so entstandene trockene Salzmasse wurde im Nickelluftbade bei einer Temperatur von 250—300° zwei volle Stunden der Wirkung von Salzsäuredampf ausgesetzt (vergl. Trennung 2). Beim Übergehen der Zinnchloriddämpfe konnte man wieder im Beginn der Operation das Sublimieren gelblicher Krystalle beobachten. Die Vorlageflüssigkeiten werden, wie wir es bei der vorhergehenden Trennung angegeben, verarbeitet. Etwaige mechanisch mit übergerissene Kupferspuren konnten wir nicht darin nachweisen.

Das im Destillierrohr zurückgebliebene Kupferchlorid löste sich glatt in warmem Wasser. Es wurde durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salpetersäure in Nitrat übergeführt und am Ende als Kupferoxyd gewogen. Dasselbe war nach dem Glühen vollkommen löslich in Salpetersäure, demnach zinnfrei.

[1] Bei zu hoher Glühhitze verflüchtigt sich etwas Zinnoxyd.

Analytische Resultate.

	I. Analyse. Sn:	Cu:		II. Analyse. Sn:	Cu:
Angewandt	= 0.2868 g	0.2010 g	Angewandt	= 0.2947 g	0.2166 g
Gefunden	= 0.2853 g	0.1996 g	Gefunden	= 0.2940 g	0.2160 g
Differenz	= 0.0015 g	− 0.0014 g	Differenz	− 0.0007 g	− 0.0006 g.

Es möge an dieser Stelle hervorgehoben sein, dafs das in dem Destillator gebildete Kupferchlorid mitunter kleine Mengen von Kupferchlorür enthielt, wahrscheinlich entstanden durch Chlorabspaltung bei anhaltend hoher Temperatur im Salzsäurestrome ($CuCl_2 = CuCl + Cl$). Es bleibt dasselbe beim Übergiefsen des Reaktionsproduktes mit blofsem Wasser als grauweifses bis rötliches Pulver zurück; doch löst es sich leicht in verdünnter Salpetersäure mit hellblauer Farbe auf. Es läfst sich damit auch die Gasentwickelung erklären, die wir bei letzterer Behandlungsweise der Verbindung stets beobachteten, und zwar auf Grund der folgenden Gleichung:

$$CuCl + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + HCl + H,$$

wonach also eine Entwickelung von Wasserstoff stattfindet.

7. Trennung von Zinn und Eisen.

Die angewandte Substanz von Zinnfolie und Klavierdraht wurde mit schwachem Königswasser (5 : 1HCl) im Destillator gelöst, alle Flüssigkeit bei 120° im Luftstrome unter Vorlegung von Wasser vertrieben und der Rückstand im Salzsäurestrome bei 120° während mindestens einer Stunde erhitzt. Schon bei 70° traten die erwähnten Chlorzinnkrystalle auf etc. Das Eisen hinterblieb in Form von krystallisiertem Chlorid (chlorürhaltig). Es löste sich völlig klar in kaltem Wasser.

Die Bestimmung des Eisens wie des Zinns geschah in der bereits beschriebenen Weise.

Analytische Resultate.

	I. Analyse. Sn:	Fe:		II. Analyse. Sn:	Fe:
Angewandt	= 0.3002 g	0.2410 g	Angewandt	= 0.3200 g	0.2048 g
Gefunden	= 0.2990 g	0.2424 g	Gefunden	= 0.3192 g	0.2060 g
Differenz	− 0.0012 g	+ 0.0014 g	Differenz	− 0.0008 g	+ 0.0012 g.

Im weiteren Verlaufe unserer Arbeit beabsichtigen wir die noch fehlenden Trennungen des Zinns von den Metallen der Schwefel-

wasserstoff-, sowie der Schwefelammoniumgruppe durchzuführen. Desgleichen wollen wir einzelne technische Produkte, wie Bronzen (Phosphorbronze), bleihaltige Zinnlegierungen etc. nach unserer Methode analysieren. Zur quantitativen Verflüchtigung des Antimons in einem heifsen Chlorwasserstoffsäurestrome sind bereits besondere Versuche von uns unternommen worden, und endlich soll im Anschlufs an das Verhalten der Salzsäure die Einwirkung der Brom- und Jodwasserstoffsäure näher geprüft werden.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium, April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1895

Über die mutmafsliche Gruppe inaktiver Elemente.

Von

JULIUS THOMSEN.

Mit 1 Figur im Text.

Die Entdeckung des Argons sowie auch einige kleine, durch dieselbe hervorgerufenen Mitteilungen von LECOQ DE BOISBAUDRAN[1] und SEDGWICK[2] veranlassen mich, einige Gedanken zu veröffentlichen, die sich mir schon vor Jahren aufgedrungen haben, die ich aber nicht früher habe publizieren wollen, um nicht die Wissenschaft mit Hypothesen zu belästigen, die sich nicht hinlänglich durch die Erfahrung kontrollieren lassen. Jetzt aber, da das Dasein von inaktiven Elementen diskutiert wird, habe ich nicht meine Gedanken über diesen Gegenstand zurückhalten wollen.

In dem periodischen Systeme der Elemente ändert sich bekanntlich in jeder Reihe von Elementen die Valenz mit dem wachsenden Atomgewichte, beginnt mit eins, wächst zu einem Maximum (vier oder höher) und geht dann wieder zurück, so dafs das erste und letzte Glied jeder Reihe die Valenz eins darbieten.

Mit dem wachsenden Atomgewicht ändert sich aber auch der elektrochemische Charakter des Elementes; jede Reihe beginnt mit einem stark elektropositiven Element und endet mit einem stark elektronegativen, während die mittleren Glieder schwächeren elektrischen Charakter besitzen.

Dem stark elektronegativen Element der einen Reihe folgt aber unmittelbar das stark elektropositive Anfangsglied der nächsten Reihe; dieses ist eine sehr befremdende Erscheinung, denn während der elektrische Charakter sich in jeder Reihe nur allmählich ändert, entsteht eine plötzliche Änderung von stark elektronegativ zu stark elektropositiv, wenn das Atomgewicht um die wenigen Einheiten wächst, um welche dasjenige des letzten Gliedes einer Reihe von dem des ersten der nächsten Reihe verschieden ist.

---

[1] *Compt. rend.* (1895) **120**, 361.

[2] *Chem. Centralbl.* (1895) I. 818 (aus *Chem. News* **71**, 139).

Wenn der chemische Charakter der Elemente überhaupt eine periodische Funktion der Atomgewichte ist — und man darf wohl kaum daran zweifeln —, so mufs eine solche Funktion auch den allgemeinen Gesetzen derselben folgen. Nun findet bei periodischen Funktionen der Übergang von negativen zu positiven Werten und umgekehrt nur statt entweder durch Null oder durch Unendlich, im ersten Falle ist der Übergang allmählich, im letzten plötzlich; der erste Fall entspricht der allmählichen Änderung des elektrischen Charakters mit dem wachsenden Atomgewicht in der einzelnen Reihe von Elementen, der letzte Fall aber derjenigen beim Übergang von einer Reihe zur nächsten.

Es liegt demnach auf der Hand anzunehmen, dafs der Übergang von der einen Reihe Elemente des periodischen Systems zur nächsten durch ein Element stattfindet, dessen elektrischer Charakter als $\pm\infty$ bezeichnet werden kann. d. h. es ist elektrisch indifferent. Die Valenz eines solchen Elementes würde ferner Null sein, und auch in dieser Richtung den Übergang, zwischen den beiden einander folgenden monovalenten, dem elektronegativen und dem elektropositiven, Elementen bilden.

Angenommen nun, dafs der Übergang zwischen den verschiedenen Reihen der Elemente, so wie ich sie in meiner Abhandlung: „Systematische Gruppierung der chemischen Elemente“[1] geordnet habe, durch solche Elemente gebildet wird, so folgt unmittelbar, dafs das Atomgewicht derselben, in ganzen Zahlen ausgedrückt, 4, 20, 36, 84, 132, 212 und 292 sein würde, und das periodische System würde alsdann 7 Reihen Elemente enthalten, nämlich:

I. Wasserstoff	**0** . . . . 1 . . . . **4**
II. Lithium—Fluor	**4**— 7— 9—11—12—14—16— 19— **20**
III. Natrium—Chlor	**20**— 23— 24—27—28—31—32— 35.5 —**36**
IV. Kalium—Brom	**36**— 39— 40 . . . . . 79— 80— **84**
V. Rubidium—Jod	**84**— 85— 87 . . . . 125—127—**132**
VI. Cäsium — —	**132**—133—137 . . . . **212**
VII. — — —	**212** . . . . **292**.

In der 4.—8. Reihe, welche beziehungsweise 17 und 31 Elemente enthalten,[2] sind nur die ersten und letzten Glieder in der Tabelle aufgenommen, was für die Orientierung hinreichend ist; in der

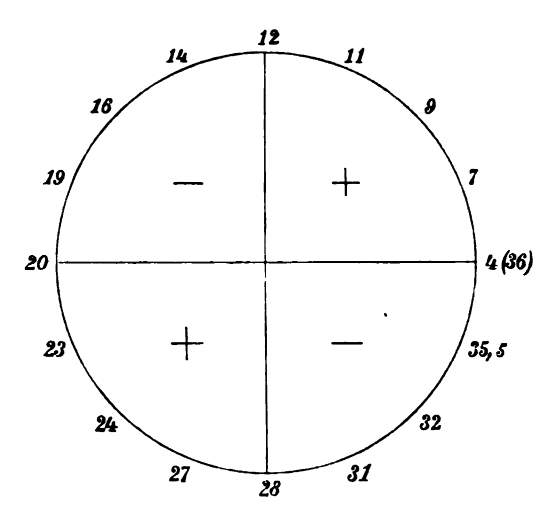
[1] *Diese Zeitschr.* 8, 190.
[2] Vergl. meinen citierten Aufsatz.

letzten Reihe sind bis jetzt nur zwei Elemente, Thor und Uran, bekannt.

In dieser Form bietet nun das periodische System wesentlich neue Momente für theoretische Betrachtungen. Ausgehend von der Hypothese der „Einheit der Materie“, welche, allen Angriffen trotzend, sich nicht aus den Gedanken der Naturforscher verdrängen läfst, erklärt sich das Dasein von inaktiven Elementen einfach in der Art, dafs bei einer besonderen, einfachen und geschlossenen Gruppierung der Uratome Moleküle entstehen können, die keine Angriffspunkte darbieten, deshalb keine stabile Verbindungen bilden können und nur den allgemeinen Gesetzen der Gratitation gehorchen. Befremden kann es nicht, dafs die Atomgewichte solcher Körper mit einem einfachen Zahlenverhältnis auftreten, angenommen Multiplen von 4. Eine Zunahme sowie eine Abnahme der Masse (des Atomgewichts) eines solchen Körperteils bringt die chemischen und elektrischen Eigenschaften hervor, und zwar in der Art, dafs durch eine Vermehrung des Atomgewichts des inaktiven Körpers ein elektropositives Element entsteht, während eine Verminderung desselben ein elektronegatives Element hervorbringt, und der elektrische Charakter tritt bei dieser ersten Änderung der Masse des inaktiven Elementes gleich mit der gröfsten Intensität hervor. Durch diese Aufnahme oder Abgabe von Materie entwickelt sich aber gleichzeitig das chemische Verbindungsvermögen, und der Körper wird monovalent oder polyvalent, je nach der Gröfse der Änderung des Atomgewichts, bis dieses das halbe Intervall zwischen den zwei inaktiven Elementen erreicht hat, welches jede Elementenreihe begrenzt; von da an nimmt die Valenz wieder ab, bis der Körper durch ein monovalentes Element in das nächste inaktive Element übergeht. In dieser Weise betrachtet, wird dann die Änderung des chemischen und elektrischen Charakters der Elemente eine kontinuierliche, periodische Funktion der Masse, d. h. des Atomgewichtes; aber auch über die Art der Funktion, über den mathematischen Ausdruck für dieselbe giebt die oben gegebene Gruppierung unzweideutige Auskunft.

Die Änderung des elektrischen Charakters der Elemente, teils allmählich durch Null, teils durch $-\infty$ und $+\infty$, sowie das Wachsen der Valenz von Null bis zu einem Maximum und Zurückkehren auf Null durch die fortschreitende Änderung des Atomgewichtes, lenkt den Gedanken unwillkürlich auf die trigonometrischen und elliptischen Funktionen; denn auch hier treten bekanntlich dieselben Erscheinungen hervor mit der wachsenden Gröfse des Bogens oder

Winkels. Wenn man z. B. die Elemente der ersten Gruppe, vom Lithium zum Chlor, auf einen Kreis, dessen Peripheri 32 ist, einzeichnet, und zwar in der Art, dafs man vom Atomgewicht 4 des ersten inaktiven Elementes ausgeht, erhält man nachstehendes Bild, in welchem die Elemente durch ihre Atomgewichte bezeichnet sind. Man sieht dann gleich, dafs die Elemente des ersten und dritten Quadranten elektropositive sind, die des zweiten und vierten dagegen elektronegative, und zwar haben wir den stärkesten elektrischen Charakter bei den Elementen, welche dem horizontalen Durchmesser am nächsten stehen, d. h. sich einem inaktiven Elemente, 4 (36) oder 20, anschliefsen, in diesem Falle demnach Lithium und Chlor, Natrium und Fluor, während Kohlenstoff und Silicium mit unbestimmtem elektrischen Charakter sich dem vertikalen Durchmesser anschliefsen.



Dieses Verhalten erinnert unzweideutig an die Funktion cotang. x, und wenn wir das Atomgewicht durch a bezeichnen, kann der elektrochemische Charakter e der sämtlichen Elemente dieser Gruppe durch

$$e = \text{cotang.} \frac{a-4}{16} \pi$$

ausgedrückt werden. Selbstverständlich soll diese Formel nicht den absoluten Wert des elektrischen Charakters der Elemente ausdrücken, sondern nur den allgemeinen Verlauf der Abhängigkeit desselben vom Atomgewichte.

Mit dem wachsenden Atomgewichte ändert sich aber auch die

Valenz der Elemente; von Null steigt sie im ersten Quadrant bis auf ein Maximum, beispielsweise 4, geht dann in dem zweiten wieder auf Null zurück, erreicht im dritten Quadrant nochmals das Maximum und geht dann schliefslich im vierten auf Null zurück; das Steigen und Fallen der Valenz mit wachsendem Atomgewicht der Elemente wird demnach ebenfalls durch die den Quadranten eingezeichneten + und — angedeutet. Auch über den mathematischen Ausdruck für die Abhängigkeit der Valenz vom Atomgewicht geben diese Betrachtungen Auskunft; ein solcher Verlauf würde nämlich in einfachster Form durch $m\ (\sin x)^2$ gegeben sein, wenn m das Maximum der Valenz, in der vorliegenden Gruppe von Elementen demnach 4 bezeichnet; man darf deshalb wohl annehmen, dafs die Formel

$$v = 4\,\mathrm{f.}\left(\sin \frac{a-4}{16}\pi\right)^2,$$

wenn f eine Funktion des Quadrats des Sinus bezeichnet, die für alle zwischen 36 und 4 liegenden Werte von a das besprochene Steigen und Fallen der Valenz ausdrücken würde.

Für die zweite Hauptgruppe der Elemente mit Atomgewichten zwischen 36 und 132 (Kalium bis Jod) würde sich leicht verständlich eine ähnliche Relation zwischen dem Atomgewicht einerseits und dem elektrischen Charakter und der Valenz der Elemente andererseits herausstellen, nur dafs die Konstanten einen anderen Wert erhalten und der Winkel durch $\frac{a-36}{48}\pi$ ausgedrückt werden mufs; möglicherweise würde man dann die kreisförmige Ordnung der Elemente durch eine elliptische ersetzen. In derselben Weise müfste auch das Verhalten der Elemente der dritten Hauptgruppe mit Atomgewichten von 132 bis 292, von welchen doch bis jetzt nur die erste Hälfte teilweise bekannt ist, aufgefafst werden. Bezüglich der ersten kleinen Gruppe, mit Atomgewichten von Null bis 4, ist anzunehmen, dafs dieselbe nur den Wasserstoff umfafst, was mit dem geringen Atomgewicht (4) des ersten inaktiven Elementes im Einklang stehen würde.

Durch die Annahme der Existenz der hier besprochenen inaktiven Elemente, mit Atomgewichten 4, 20, 36, 84, 132, 212 und 292, mit indifferentem, elektrochemischem Charakter und der Valenz Null, und durch die von mir gegebene Gruppierung der Elemente, tritt die Periodizität in der Eigenschaft der Elemente als eine kon-

tinuierliche Funktion hervor, und gleichzeitig erblickt man die Ursache der Ordnung in Gruppen von je zwei Reihen; denn jede Gruppe entspricht den vier Quadranten der kreisförmigen Ordnung. Man darf deshalb wohl annehmen, daſs das periodische System durch diese Ergänzungen eine Form erhalten hat, die eine künftige mathematische Behandlung des ganzen Problems wesentlich erleichtern wird.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1895.

Über eine merkwürdige Strukturveränderung des Glases durch Erwärmung.

Von

E. Přiwoznik.

Unter den zu chemischen Zwecken erzeugten dünnwandigen Röhren aus Natronglas befinden sich zuweilen solche, welche durch Erwärmen eine höchst merkwürdige Strukturveränderung erleiden. Die oberste Glasschicht an der Innen- und Aufsenseite der Röhre zeigt nämlich schon nach kurzem Erwärmen durch eine entleuchtete Bunsenflamme eine Unzahl von nahe an einander liegenden feinen Sprüngen, welche nach allen Richtungen hin verlaufen. An einer dünnwandigen Glasröhre, welche zur Herstellung von Eprouvetten verwendet wurde, fand diese Veränderung in einer so auffallenden Weise statt, dafs ich nicht unterlassen kann, derselben an dieser Stelle Erwähnung zu thun. An solchen Eprouvetten entstanden die Sprünge schon beim Siedepunkt des Wassers und in noch gröfserer Anzahl bei der Siedetemperatur der konz. Schwefelsäure. Die Sprünge, welche so zahlreich und klein sind, dafs man die Röhre im ersten Augenblick für entglast halten könnte, dringen jedoch nicht tief in die Masse ein, wovon ich mich überzeugte, indem ich mit einem dünnen Messer die Schuppen leicht von der rauhen unteren Schicht zu trennen vermochte. Dabei hat die Röhrenwand nicht viel an ihrer ursprünglichen Dicke verloren. Selbst mit einem scharf zugeschnittenen Holzstück oder mit einem Leinenlappen liefsen sich die Schuppen von der Oberfläche der Glasröhre leicht entfernen und als feines Glaspulver sammeln. Besieht man dieses Glaspulver unter dem Mikroskop, so findet man, dafs es vornehmlich aus drei-, vier- und fünfseitigen, äufserst dünnen Glasplättchen besteht, welche glasglänzend und vollkommen durchsichtig, daher nicht entglast sind.

Was die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung anbetrifft, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dafs zwischen der obersten Glasschicht und der darunter befindlichen Glasmasse gewisse, durch ungleiche oder rasche Abkühlung bewirkte Spannungen

vorhanden sind, welche zur Folge haben, dafs eine verhältnismäfsig geringe Erwärmung der Röhre die Ablösung der obersten Glasschicht an der Innen- und Aufsenseite der Röhre in der beschriebenen Weise herbeiführt.

Eine ähnliche Veränderung, wie die oben beschriebene, ist auch im Jahre 1848 in Wien an einer Fensterscheibe aus Solinglas beobachtet worden. Wie v. SCHRÖTTER[1] mitteilt, wurde diese Veränderung durch plötzliche, heftige Erschütterung herbeigeführt. Die Glastafel, deren oberste Schichten an beiden Flächen ohne Zweifel gleichfalls in einem hochgradigen Spannungszustande sich befanden, hat nämlich während der Belagerung Wiens im genannten Jahre durch das Platzen einer Bombe dieselbe rauhe Oberfläche angenommen, deren Schuppen jedoch gröfser waren, als die an der Glasröhre durch Erwärmung entstandenen.

[1] Sitzungsberichte der k. k. Akademie der Wissenschaften in Wien, 2. Abtheilung (Märzheft 1871).

Laboratorium des k. k. General-Probieramtes, Wien, den 4. Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1895.

Über sogenannte amidochromsaure Salze.

Von

A. Werner und A. Klein.

Die Einwirkung von trockenem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali ist zuerst durch Heintze[1] untersucht worden.

Nach den sich an jener Stelle vorfindenden Angaben sollen dabei wesentlich zwei Verbindungen erhalten werden; als Hauptprodukt: amidochromsaures Kali $Cr\langle{NH_2 \atop O_3K}$ und daneben in geringer Menge eine Verbindung von der angenäherten Formel $Cr_2O_3H_2N$.

Die Untersuchung dieser wenig bekannten Verbindungen schien von Interesse, und wir versuchten deshalb schon vor mehr als einem Jahr ihre Darstellung; doch konnten wir, wie die nachfolgenden Versuche zeigen werden, unser Ziel nicht erreichen.

Nachdem wir die Versuche als aussichtslos schon aufgegeben hatten, erschien in dieser Zeitschrift eine Untersuchung über diese Verbindungen, in der nicht nur die schon von Heintze beschriebenen Verbindungen, sondern auch eine ganze Reihe neuer amidochromsaurer Salze beschrieben wurden und sogar krystallographisch näher charakterisiert waren. Wir wandten uns an Herrn Simon Löwenthal um Angabe der Versuchsbedingungen, die er innegehalten hatte und erhielten die Antwort, dafs er wesentlich nach den Angaben von Heintze gearbeitet habe.

Wir versuchten deshalb noch einmal, genau nach der Vorschrift von Heintze arbeitend, die amidochromsauren Salze darzustellen, doch auch diesmal wieder mit demselben negativen Erfolg, es konnte immer nur Kaliumbichromat isoliert werden.

Aus verschiedenen Gründen hat sich die Publikation unserer Resultate bis heute verzögert, und ist die Nichtexistenz der amidochromsauren Salze durch die von Wyrouboff veröffentlichte Untersuchung, die auch die krystallographische Seite klarlegt, schon ein-

[1] *Journ. pr. Chem.* 4, 216.

wurfsfrei nachgewiesen. Wir wollen deshalb den Bericht über unsere bezüglichen Versuche im folgenden möglichst kurz fassen.

Die Angaben von HEINTZE über den Verlauf der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali stimmen, auch wenn man sich genau an seine Vorschrift hält, nicht genau mit unseren Beobachtungen überein.

Zunächst ist (bei wirklich trockenem Ammoniak) nur eine sehr geringe Reaktion zu bemerken, keine merkliche Erwärmung des Äthers, und die Salzmasse wird nicht schwefelgelb, sondern rotbraun bis dunkelbraun. Bei genügender Wassermenge löst sich das Reaktionsprodukt vollständig auf, ein unlöslicher Rückstand ist höchstens spurenweise vorhanden.

Die nach dieser Methode dargestellte Verbindung ergab nach mehrfachem Umkrystallisieren 35.29 % Cr.

Angewandte Substanz 0.2712 g. Gewogenes Cr_2O_3 0.1404 g.

	Berechnet:	Gefunden:
Für Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$	35.37 %	35.29 %
„ Kaliumamidochromat $CrO_2\langle^{OK}_{NH_2}$	33.55 %	

Eine Probe mit Kalihydrat erhitzt zeigte keine Ammoniakentwickelung.

Ein zweites Präparat, in dem qualitativ etwas Ammoniak nachgewiesen werden konnte, gab folgende Werte:

0.4186 g Substanz gaben 0.2152 g Cr_2O_3 = 35.80 % Cr.

Zur Ammoniakbestimmung wurde die Substanz mit Kalilauge destilliert und das Ammoniak in $^1/_2$ normaler Schwefelsäure aufgefangen.

Angewandte Substanz 0.1728 g.

Verbrauchte $^1/_2$ norm. H_2SO_4 — 0.10 g Cl:

Berechnet für $CrO_2\langle^{OK}_{NH_2}$ 9.04 % N. Gefunden 0.40 %.

Bei einem in einem dritten Versuche erhaltenen Präparat wurde Chrom und Kalium bestimmt.

Angewandte Substanz 0.4127 g.
Gefunden 0.2150 g Cr_2O_3 = 35.64 % Cr.
„ 0.2078 g KCl = 26.38 „ K.

Berechnet für $CrO_2\langle^{OK}_{NH_2}$	Cr = 33.55 %. K = 25.01 „	
Berechnet für $K_2Cr_2O_7$	Cr = 35.37 %. K = 26.53 „	Gefunden 35.64 % Cr. Gefunden 26.38 „ K.

Hiernach erschien es nicht unmöglich, dafs durch längeres Umkrystallisieren aus Wasser das Amidochromat zersetzt wird, obwohl dies mit den Angaben von HEINTZE in keiner Weise in Einklang zu bringen gewesen wäre. Die erhaltenen Einwirkungsprodukte von trockenem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali wurden deshalb bei möglichst niedriger Temperatur gelöst und fraktioniert krystallisiert. Da es bei unseren Bestrebungen wesentlich auf den Ammoniakgehalt der erhaltenen Salze ankam, so wurde nur letzteres bestimmt. Es ergab sich aus einer grofsen Anzahl solcher Versuche und Bestimmungen das unzweideutige Resultat, dafs im wesentlichen stets Kaliumbichromat erhalten wird. Die ersten Fraktionen des Einwirkungsproduktes zeigen allerdings einen geringen Ammoniakgehalt, der aber höchstens auf 1 % steigt. Auch sind diese Fraktionen, zum Unterschied von den nachfolgenden, die die reine Rubinfarbe des Kaliumbichromats zeigen, braunrot gefärbt. Krystallisiert man diese braunroten Krystalle um, so bleiben minimale Mengen eines sehr schwer löslichen, fast schwarzen amorphen Körpers zurück, von dem aber nie so viel erhalten werden konnte, um seine Zusammensetzung zu ermitteln.

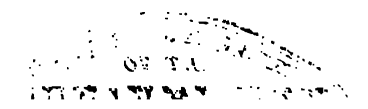
Im folgenden geben wir Stickstoffbestimmungen solcher ersten Fraktionen.

Substanz: 0.4432 g	Verbraucht $^1/_2$ norm. H_2SO_4	0.65 ccm	=	1.02 % N.
0.6907 g	„ „ „	0.65 „	=	0.65 „ N.
0.9992 g	„ „ „	0.90 „	=	0.63 „ N.
0.4851 g	„ „ „	0.35 „	=	0.50 „ N.

Krystalle einer zweiten Fraktion ergaben:

Substanz: 0.3950 g	Verbraucht $^1/_2$ norm. H_2SO_4	0.18 ccm	=	0.32 % N.
0.2275 g	„ „ „	0.10 „	=	0.30 „ N.

Da sich beim Umkrystallisieren des Rohprodukts weder Zersetzung noch Ammoniakentwickelung bemerkbar macht, so kann nach diesen Resultaten nicht mehr daran gezweifelt werden, dafs die von HEINTZE dargestellten Verbindungen kein amidochromsaures Salz enthalten haben.



Bei den meisten Versuchen wurde absolut alkohol- und wasserfreier Äther angewandt. Das Ammoniak wurde durch Kalk getrocknet. Das Einleiten von NH_3 wurde einmal während 48 Stunden fortgesetzt. In anderen Versuchen wurde auch einfach mit Chlorcalcium entwässerter Äther angewandt. Unter allen diesen, möglichst variierten Versuchsbedingungen konnten niemals wesentlich abweichende Resultate erzielt werden. Wir können uns deshalb unmöglich erklären, wie Herr Dr. S. Löwenthal die Amidochromate eingehend untersuchen, Umsetzungen mit denselben durchführen, richtige Analysenresultate erhalten konnte, ohne auch nur zu ahnen, dafs er gar keine Amidochromate, sondern lediglich Bichromate unter den Händen hatte.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf trockenes chlorchromsaures Kali entsteht nach Heintze ein Körper

$$CrO_2\begin{matrix}\diagup OK\\ \end{matrix} - CrO_2-CrO_2-OK.$$

Berechnet:	Nach seinen Analysen:	
Cr = 43.39	43.06	43.63.
K = 21.61	21.89	21.74.

Auch diesen Versuch haben wir wiederholt, die Bedingungen jedoch nicht sehr variiert, da die ersten Resultate auch hier darauf hinwiesen, dafs wahrscheinlich nur Kaliumbichromat entsteht.

Substanz:	Gefunden:	
0.4297 g	Cr_2O_3 = 0.2238 g	35.63 % Cr.
0.2097 g	$^1/_2$ norm. H_2SO_4 = 0.13 ccm	0.45 „ N

Zürich, Universitätslaboratorium A.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1895.

Weitere Mitteilungen über Nitrosoverbindungen des Eisens.

Von

K. A. Hofmann und O. F. Wiede.

Wir haben vor kurzem[1] über einige Salze der Dinitrosoeisenthiosulfosäure berichtet. Wir erhielten diese Körper durch mehrstündiges Einleiten von Stickoxyd in die wässerige Lösung von Eisenvitriol mit dem betreffenden Alkalithiosulfat. Den drei an genanntem Orte beschriebenen Salzen, nämlich dem Kalium-, dem Natrium- und dem Ammoniumsalze liegt eine Säure von der Analysenformel $Fe(NO)_2S_2O_3H$ zu Grunde.

Wenn auch das Studium dieser Körperklasse noch keineswegs abgeschlossen ist, so wollen wir hier doch unsere neuerdings erlangten Resultate mitteilen, da sie einerseits zur näheren Charakterisierung unserer Säure wesentlich beitragen und andererseits die Brauchbarkeit unserer Methode zur Darstellung auch anderer Eisennitrosoverbindungen zeigen.

Die früheren Forscher wirkten fast ausnahmslos mit Eisenvitriol auf ein Gemisch von Alkalinitrit und Alkalisulfid in der Wärme ein. Es hat sich gezeigt, dafs auf diese Weise nur das stabilste Glied der Eisennitrosoverbindungen, die Eisenheptanitrososulfosäure zu erhalten ist, da z. B. die Salze unserer Dinitrosoeisenthiosulfosäure unter diesen Reaktionsbedingungen gespalten werden in die Salze der Heptasäure. Zudem folgte bei Verwendung von Alkalinitrit keineswegs das Vorhandensein von Nitrosogruppen in den so dargestellten Verbindungen, während dies bei Anwendung von reinem Stickoxyd wohl ohne weiteres einleuchtet.

Als neue charakteristische Salze der Dinitrosoeisenthiosulfosäure haben wir dargestellt das Rubidium- und das Cäsiumsalz, welche Salze wir aus dem Natriumsalz und Chlorrubidium, bezw. Chlorcäsium durch doppelte Umsetzung erhielten. Das Rubidiumsalz ist bedeutend schwerer löslich in Wasser als das Natriumsalz und auch schwerer als das Kalisalz. Es wird nach dem angegebenen Verfahren als diamantglänzende, schwarze, spiefsige Krystalle er-

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 318.

halten. Die Analyse wurde in der früher[1] beschriebenen Weise ausgeführt und ergab die Formel $Fe(NO)_2S_2O_3Rb + 1H_2O$, völlig analog dem Kalisalz.

Analyse:

	Fe	N	S	Rb	H_2O
Berechnete Prozente	16.9	8.4	19.2	25.7	5.4
Gefundene „	17.3	8.3	—	25.8	5.5

Das Cäsiumsalz ist das am schwersten lösliche. Versetzt man daher die Lösung des Natronsalzes mit Cäsiumchlorid, so krystallisiert die Cäsiumverbindung rasch in schwarzen, glänzenden Krystallen aus.

Analyse für $Fe(NO)_2S_2O_3Cs$:

	Fe	N	S	Cs	H_2O
Berechnete Prozente	15.5	7.7	17.7	36.8	—
Gefundene „	15.7	7.6	—	36.9	0.5

Es unterscheidet sich also dieses Salz von den vorhergehenden durch den Mangel an Krystallwasser. — Ein Thalliumsalz konnten wir nicht darstellen. Thalliumsulfat scheint auf das Natronsalz in keiner Weise einzuwirken. Es mag dies zunächst auffallend erscheinen, da ja die schon seit länger bekannte Eisenheptanitrososulfosäure $Fe_4(NO)_7S_3K + 1H_2O$ ein sehr charakteristisches Salz liefert, das in neuerer Zeit von L. Marchlewski und J. Sachs[2] zur Identifizierung der Heptanitrososulfosalze verschiedener Herkunft benutzt wurde. Setzt man zu wässeriger Eisenheptasalzlösung Thalliumsulfat, so fällt das Thalliumsalz in Form eines stahlgrauen Krystallpulvers aus. Da nun unsere Säure unter diesen Bedingungen kein Thalliumsalz liefert, so liegt die Vermutung nahe, daſs das Alkali in beiden Säuren verschieden gebunden ist. In der Heptasäure sitzt das Alkali am Schwefel; in unserer Säure liegt die salzbildende Eigenschaft in der Sulfogruppe; das Alkali ist an deren Hydroxylsauerstoff gebunden.

Diese Sulfogruppe ist nun verhältnismäſsig leicht abspaltbar. Kocht man die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Dinitroso-

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 319.

[2] *Diese Zeitschr.* 2, 175.

eisenthiosulfosäure, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, so wird unter Entbindung von schwefliger Säure das Natriumsalz der Heptasäure gebildet, welches aus dem Filtrat vom Eisenhydroxyd in Nadeln auskrystallisiert. Diese Erscheinung veranlaſste uns zu der in unserer früheren Mitteilung gemachten Angabe, daſs die bei der Darstellung des Natronsalzes der Dinitrosoeisenthiosulfosäure ausfallenden Blättchen zuweilen in büschelförmig vereinte, lange Nadeln übergehen.[1] Da das Natronsalz der Heptasäure in analysenreinem Zustande seiner Zersetzlichkeit wegen nur schwer zu erhalten ist, so führten wir dasselbe zur näheren Charakterisierung in das leicht kenntliche Thalliumsalz über. Dasselbe hatte aus Wasser krystallisiert folgende Zusammensetzung:

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Tl$:

	Fe	N	S	Tl	H_2O
Berechnete Prozente	30.5	13.3	13.1	27.8	—
Gefundene „	—	13.2; 13.5	—	28.0	0.2; 0.4

Die Analyse des Thalliums wurde, wie bei L. MARCHLEWSKI und J. SACHS[2] angegeben, ausgeführt. Die schwach salzsaure Lösung wurde mit Zink behandelt, das metallische Thallium in Schwefelsäure gelöst, die Lösung neutralisiert und das Thallium mit Jodkalium abgeschieden. Die erwähnten Forscher erhielten, wie O. PAVEL, von dem aus Alkohol umkrystallisierten Salze Werte, welche sehr gut mit der Formel $Fe_4(NO)_7S_3Tl + 1H_2O$ übereinstimmen. Der Beweis dafür wird von MARCHLEWSKI und SACHS nur durch eine Eisen- und Thalliumanalyse gegeben, eine Wasserbestimmung ist nur von O. PAVEL[3] ausgeführt, die allerdings der obigen Formel entspricht. Ein Gehalt von 1 Mol. Krystallwasser im Thalliumheptasulfonat würde 2.4 % Wasser erfordern. Wir fanden jedoch in zwei Analysen nur 0.2 und 0.4 % Wassergehalt, wodurch wir feststellen, daſs das aus wässeriger Lösung erhaltene Thalliumsalz kein Krystallwasser enthält.

Besonders leicht erhält man das bisher noch nicht analysierte Cäsiumsalz, welches bei Zusatz von Chlorcäsium zur Lösung des

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 320.
[2] *Diese Zeitschr.* 2, 175 ff.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges* (1882), 2603.

Natriumheptasulfonates fast quantitativ als mattschwarzes Krystallpulver zu Boden fällt. Dasselbe ergab folgendes analytische Resultat:

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + 1H_2O$:

	Fe	N	S	Cs	H_2O
Berechnete Prozente	32.9	14.4	14.1	19.5	2.6
Gefundene „	32.6; 33.1	14.4	14.6	19.5	2.7

Vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit ist das Cäsiumsalz besonders geeignet zur Identifizierung unseres Präparates.

Das ebenfalls noch nicht analysierte Rubidiumsalz wird auf gleiche Weise wie das Cäsiumsalz erhalten, und fällt dasselbe als schwarzes, deutlich krystallinisches Pulver aus. Die Analyse ergab eine ganz analoge Zusammensetzung wie für die Cäsiumverbindung.

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Rb + 1H_2O$:

	Fe	N	S	Rb	H_2O
Berechnete Prozente	35.4	15.5	15.2	13.4	2.9
Gefundene „	35.8	15.6	—	13.2	3.0

Wir werden an anderer Stelle auf die übrigen Umsetzungen unserer Salze zurückkommen. Hier teilen wir diejenigen Versuche mit, die wir zur Darstellung neuer Eisennitrosoverbindungen unternommen haben.

Der leicht eintretende Übergang der Dinitrosoeisenthiosulfosäure in die Heptasäure beweist zur Genüge die verhältnismäfsig grofse Stabilität dieses Körpers. Dementsprechend bilden sich auch die Salze dieser Säure unter den verschiedenartigsten Bedingungen.

Leitet man nach unserer Methode zu, in Wasser suspendiertem, frisch gefälltem Ferrosulfid ca. 10 Stunden Stickoxyd, so enthält der Niederschlag beträchtliche Mengen von Ammoniumeisenheptasulfonat, ohne dafs eine Ammonverbindung oder Ammoniak zugefügt wurde. Wir isolierten diesen Körper durch Ausziehen mit heifsem Alkohol. Es krystallisierten beim Einengen aus der wasserhaltigen Lösung glänzend schwarze, kurze Nadeln. Wir führten die Verbindung in das Cäsiumsalz über, nachdem wir uns überzeugt hatten, dafs kein fixes Alkali

in derselben vorhanden war, dagegen 8 % Ammoniak durch Titration nachzuweisen war. Das Ammoniak hat sich offenbar durch teilweise Reduktion des Stickoxydes durch Ferrosulfid gebildet.[1]

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + 1H_2O$:

	Fe	N	S	Cs	H_2O
Berechnete Prozente	32.9	14.4	14.1	19.5	2.6
Gefundene „	33.3	14.6	—	19.6	—

Läfst man ferner Stickoxyd durch ein Gemenge von Ferrohydroxyd aus 150 g Eisenvitriol und 50 g Schwefelkohlenstoff hindurchgehen, das mit Ammoniak gesättigt ist, so läfst sich nach 8 Stunden durch heifsen Alkohol abermals das Ammonsalz der Eisenheptanitrososulfosäure ausziehen.

Es krystallisiert wieder in glänzend schwarzen, kurzen Nadeln beim Eindampfen aus.

Die Analyse ergab für $Fe_4(NO)_7S_3(NH_4) + 1H_2O$:

	Fe	N	S	NH_3	H
Berechnete Prozente	39.6	19.8	17.0	3.0	1.1
Gefundene „	39.3	19.9	—	3.9	1.3

Der Ammoniakgehalt wurde durch Erwärmen mit Natronlauge und Auffangen in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure und Zurücktitrieren bestimmt. Der Überschufs an Ammoniak erklärt sich daraus, dafs die Heptasäure beim Erwärmen mit Natronlauge etwas Ammoniak bildet. Vergleichsweise erwärmten wir 0.5791 g des Kalisalzes mit verdünnter Natronlauge und erhielten im Destillat 1.1 % NH_3. Schon Pawel[2] giebt an, dafs beim Erhitzen mit Natronkalk das Stickoxyd teilweise als Ammoniak fortgeht. Das FeS der Säure reduziert einen Teil des Stickoxydes zu Ammoniak, wie dies für verschiedene Sulfide längst nachgewiesen ist.[3]

Läfst man Stickoxyd auf Ferrohydroxyd bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ohne Ammoniak einwirken, so erhält man eben-

[1] Dammer, *Handbuch* II, 1, 15.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), 2605 ff.
[3] Dammer, *Handbuch* II, 1, 15.

falls das Ammonsalz der Heptasäure. Die Isolierung geschah nach der oben angegebenen Weise. Um eine sichere Kontrolle zu haben, führten wir das Salz in das Cäsiumsalz über.

Analyse für $Fe_4(NO)_7S_3Cs + 1H_2O$:

	Fe	N	S	Cs	H_2O
Berechnete Prozente	32.9	14.4	14.1	19.5	2.6
Gefundene „	33.3	14.5	—	19.4	—

Der Krystallhabitus und die Löslichkeit erwiesen dieses Salz als identisch mit dem oben beschriebenen Cäsiumheptasulfonat. Löw[1] will aus Natriumsulfokarbonat mit Natriumnitrit und Ferrosulfat ein Eisennitrososulfokarbonat isoliert erhalten haben. PAVEL[2] dagegen erklärte dieses Präparat für identisch mit dem Salz der Heptasäure. Diese Angabe stimmt mit unserem Befund überein.

Die weitgehende Anwendbarkeit unserer Darstellungsmethode von Eisennitrosoverbindungen erhellt noch aus folgendem:

Vermischt man eine konz. Lösung von 150 g Eisenvitriol in Wasser mit 60 g Kalilauge und 25 g Äthylmerkaptan, so entstehen beim Einleiten von Stickoxyd schwarze, ölige Tropfen, die bald krystallinisch erstarren. Nach achtstündigem Durchleiten trennt man den schwarzen Körper durch Dekantieren und Schlemmen von dem spezifisch leichteren Eisenhydroxyd. Zur Reindarstellung löst man in heifsem absoluten Alkohol und läfst das Filtrat langsam erkalten. Es krystallisieren dann grofse, glänzend schwarze, sechsseitige, dicke Platten, bisweilen auch zu einem sechsstrahligen Stern von bis zu 3 cm Durchmesser vereinte, schwarze Lamellen. In dünnen Schichten oder an den Kanten lassen die Krystalle rotes Licht durchscheinen. Die Verbindung ist in absolutem Alkohol, ebenso Äther, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, unlöslich aber in Wasser. Die reine Verbindung ist fast geruchlos. Sie schmilzt sehr scharf bei 78° zu einer braunschwarzen, beweglichen Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur flüchtig zu sein scheint. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung.

[1] *Chem. Centralbl.* (1865), 948.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), 2600.

Analyse für $Fe(NO)_2SC_2H_5$:

	Fe	N	S	C	H
Berechnete Prozente	31.6	15.8	18.1	13.6	2.82
Gefundene „	31.7	15.6	—	13.8	2.84

Die Ausbeute an zweimal umkrystallisiertem Produkt betrug 13 g. — PAVEL hat aus dem Kalisalz der Eisentetranitrososulfosäure $Fe(NO)_2SK + 2H_2O$ mittels Jodäthyl den Ester dieser Säure dargestellt.[1] Seine Angaben stimmen mit den unserigen völlig überein. Jedenfalls ist nach unserem Verfahren dieser interessante Körper sehr viel leichter und mit weit besserer Ausbeute zu erhalten. Auch liefert unser Versuch den strikten Beweis, dafs das Alkyl an Schwefel gebunden ist. — Die Löslichkeit in Benzol ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode:

Lösungsmittel	Angewandte Substanz	Depression
21.56 g Benzol x_1	0.3812 g	0.275°
21.56 g Benzol x_2	0.4730 g	0.330°

Molekulargewicht: $x_1 = 321$ und $x_2 = 329$.

Eine zweite Bestimmung mit sorgfältig gereinigtem Material ergab:

Lösungsmittel	Angewandte Substanz	Depression
19.19 g Benzol x_1	0.2310 g	0.172°
19.19 g Benzol x_2	0.3826 g	0.280°
19.19 g Benzol x_3	0.5226 g	0.399°
19.19 g Benzol x_4	0.5761 g	0.440°

Molekulargewicht: $x_1 = 350$, $x_2 = 356$, $x_3 = 341$ und $x_4 = 342$.
Berechnetes Molekulargewicht für $[Fe(NO)_2SC_2H_5]_2 = 354$.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), 2607.

Wir müssen also für diesen Ester die Doppelformel annehmen. Ob das auch für die anderen Nitrosoverbindungen geschehen darf, erscheint fraglich, da L. MARCHELEWSKI und J. SACHS[1] für das Kalisalz der Heptanitrososulfosäure die einfache Molekülformel $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$ fanden. Allerdings enthält dieses Salz bereits innerhalb des Moleküls vier Eisenatome, wovon je zwei unter sich gebunden sein können.

Von den Salzen der Dinitrosoeisenthiosulfosäure konnten wir keine Molekulargewichtsbestimmung vornehmen, da diese in den hierzu geeigneten Lösungsmitteln zu schwer löslich sind.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit des Kalisalzes derselben Säure in wässeriger Lösung lieferte kein brauchbares Resultat. Die molekulare Leitfähigkeit nimmt mit der Zeit sehr rasch zu, was auf eine tiefer greifende Zersetzung schliefsen läfst. Wir haben auch beim Umkrystallisieren aus heifsem Wasser stets eine teilweise Zersetzung unter Eisenhydroxydabscheidung beobachten können.

Den Ester der Heptasäure konnten wir bis jetzt nicht darstellen. Auch PAVEL[2] konnte ihn nicht erhalten, wenn er mit Jodäthyl auf das Kalisalz einwirkte. Wir waren in der Anwendung des Thalliumsalzes nicht erfolgreicher.

Ganz ähnlich aber, wie mit Äthylmerkaptan, läfst sich mit Thiophenol ein Dinitrosoeisenphenylmerkaptid darstellen. 28 g Eisenvitriol wurden mit 100 g Wasser und 11.8 g Ätzkali vermischt und dazu 6 g reines Thiophenol vom Siedepunkt 169° unter gutem Umrühren versetzt. Dann wurde 5 Stunden lang ein rascher Strom von reinem Stickoxyd durchgeleitet. Das Filtat war fast farblos. Heifser Sprit und ebenso Aceton lösten aus dem Rückstand Phenyldisulfid. Mit Benzol gekocht gab der Rückstand eine intensiv braune Lösung, die beim Einengen glänzend schwarze blätterige Krystalle abschied. Die Ausbeute betrug nur 0.8 g krystallisierte Verbindung. Es wirkt augenscheinlich die Bildung von Disulfid beeinträchtigend auf den glatten Verlauf der Reaktion. Der Schmelzpunkt wurde zu 179° konstant gefunden. Die Schärfe des Schmelzpunktes wetteifert mit der des oben genannten Äthylmerkaptides. Die Beständigkeit der beiden Körper ist sehr grofs, so dafs sich hoffen läfst, aus ihnen Derivate darzustellen, welche die noch merkwürdige Funktion der Nitrosogruppen aufzuklären vermögen. Für

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 180.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1882), 2607.

das Thiophenolderivat wirkt allerdings der hohe Preis des Ausgangsmaterials, sowie die sehr geringe Ausbeute hinderlich. Wir begnügten uns, die Analyse des neuen Präparates durchzuführen.

Analyse für $C_6H_5SFe(NO)_2$:

	Fe	N	S	C	H
Berechnete Prozente	24.9	12.4	14.2	32.0	2.2
Gefundene „	24.9; 25.3	12.3	14.0	32.3	2.5

Die Schwerlöslichkeit in kaltem Benzol schliefst eine kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes aus.

Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1895.

Über einige Jodverbindungen des Bleis mit überschüssigem Jod.

Von

H. L. Wells.[1]

Vor etwa zwei Jahren beschrieb Verfasser[2] die Doppelsalze des Bleitetrachlorids: $(NH_4)_2PbCl_6$, K_2PbCl_6, Rb_2PbCl_6 und Cs_2PbCl_6. Bei Versuchen, die entsprechenden Bromide und Jodide darzustellen, wurde jedoch eine ganz andere Art von Doppelsalzen erhalten.[3] Diese eigentümlichen Verbindungen waren $K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$ und $K_3Pb_2J_8 . 4H_2O$. Sie sind besonders bemerkenswert durch das eine überschüssige Halogenatom, welches sie, wie obige Formel zeigt, enthalten, und sie lassen sich daher offenbar mit keiner bekannten Verbindung vergleichen. Es war mir nicht möglich, Brom- und Jod-Doppelsalze mit den Alkalien zu erhalten, die den Chloriden entsprachen. Indessen haben Classen und Zahorski[4] derartige Doppelsalze mit dem Chinolin beschrieben, $(C_9H_7NH)_2PbBr_6$ und $(C_9H_7NH)_2PbJ_6$.[5] Die Darstellung des Bleitetrachlorides durch Friedrich[6] und die Entdeckung des Bleitetracetats, $Pb(CH_3CO_2)_4$ durch Hutchinson und Pollard[7] haben unsere Kenntnis des vierwertigen Bleis in interessanter Weise erweitert. Diese Arbeiten erschienen fast gleichzeitig mit den oben erwähnten Abhandlungen von Classen und Zahorski, und meinen eigenen.

Im Verfolg dieser Untersuchungen erschien es wünschenswert, zwei schon früher beschriebene Verbindungen zwischen Blei und überschüssigem Jod von neuem zu untersuchen, da ein weiteres

---

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Diese Zeitschr.* **4**, 335.

[3] *Diese Zeitschr.* **4**, 346.

[4] *Diese Zeitschr.* **4**, 107.

[5] Classen und Zahorski geben dem Ammoniumdoppelsalz die abweichende Formel $5NH_4Cl . 2PbCl_4$. Doch scheint nach den übereinstimmenden Angaben von Friedrich und mir ihr Produkt mit Ammoniumchlorid verunreinigt gewesen zu sein.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1434. (*Diese Zeitschr.* **5**, 98 R.)

[7] *Journ. chem. Soc.* **63**, 1136. (*Diese Zeitschr.* **5**, 401 R.)

Studium derselben vielleicht einige Aufklärung über das merkwürdige Doppelsalz $K_3Pb_2J_8.4H_2O$ geben konnte.

JOHNSONS Salz. Durch Vermischen einer heifsen konz. alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid mit einer heifs gesättigten Lösung von Bleiacetat im gleichen Lösungsmittel, abfiltrieren von geringem Niederschlag, und abkühlen, erhielt G. S. JOHNSON[1] einen krystallinischen Körper, welchem er die Formel $Pb_8C_{36}H_{54}O_{28}K_6J_{17}$ zuschreibt. Er bemerkt dazu: „Meine Bemühungen, eine rationelle Formel für diese Verbindungen aufzustellen sind bis jetzt erfolglos gewesen.“ JOHNSON erhielt dasselbe Salz beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Verdunstenlassen der Mutterlauge über Schwefelsäure. Er scheint jedoch nur eine Probe analysiert zu haben, und er giebt auch keine Mengenverhältnisse bei der Darstellung an.

Ich habe eine Reihe von verschiedenen Proben dieser Verbindung dargestellt, welche ihrer Form nach alle mit JOHNSONS Beschreibung übereinstimmen. Das Doppelsalz bildet würfelförmige schwarze Krystalle, mit deutlich metallischem Glanz auf vier von den sechs Flächen, die meistens in zusammengewachsenen Gruppen von fast viereckigen flachen Platten erscheinen. Bei der Darstellung dieser Verbindungen wurden die verschiedensten Bedingungen eingehalten.

Angewandt wurden immer 30 g Kaliumjodid und 50 g Jod, welches Mengenverhältnis bei einem kleinen Überschufs an Jod den für Kaliumtrijodid erforderlichen Mengen entspricht. Krystallisiertes Bleiacetat wurde in Mengen von 40—100 g angewandt, aufserhalb dieser Grenzen gelang die Darstellung nicht. Als Lösungsmittel diente absoluter Alkohol, verdünnt nur durch das Krystallwasser des Bleiacetats, bis zu einem mit der Hälfte seines Volumens Wasser versetzten Alkohol. Einige Proben wurden dargestellt in Gegenwart von Eisessig, der bei einem Betrag von $^1/_{15}$ (20 ccm) des ganzen Lösungsmittels mit Erfolg angewandt wurde. Die Gesamtmenge des Lösungsmittels wechselte von 200—500 ccm. Die gröfseren Mengen wurden genommen, wenn man das Produkt nicht nur durch einfaches Abkühlen erhalten wollte. Meistens wurde das Kaliumjodid und Jod in ungefähr der Hälfte des Lösungsmittels gelöst und zur Lösung des Bleiacetats die andere Hälfte benutzt. Die Lösungen wurden in einigen Fällen kochend heifs gemischt, bei anderen wurde eine niedrigere Temperatur eingehalten. Ein Nieder-

[1] *Journ. chem. Soc.* (1878) **33**, 189.

schlag, der offenbar hauptsächlich aus Bleijodid bestand, fiel immer beim Mischen der beiden Lösungen aus, meistens jedoch nur in geringer Menge. Es ist merkwürdig, dafs die Anwesenheit von Jod die Bildung von Bleijodid in gröfseren Mengen verhindert. Die Lösungen wurden filtriert, in einigen Fällen heifs, in anderen nach längerer oder kürzerer Zeit. Die durch Abkühlen der Lösungen erhaltenen Produkte bildeten zusammenhängende Krusten, von kleinen, ineinander gewachsenen Krystallen, während durch Eindunsten über Schwefelsäure viel gröfsere Krystalle oder Gruppen von Krystallen erhalten werden konnten. Zu allen unten angeführten Analysen wurden, mit einer Ausnahme, Proben der auf diese Weise erhaltenen Krystalle genommen. Zwei unvollständige Analysen von Produkten, welche durch Abkühlen erhalten wurden, sind in der Tabelle nicht angeführt, weil die Resultate sehr verschieden von einander waren und auch mit den Analysen der durch Verdunsten erhaltenen Produkte nicht übereinstimmten. Auch wichen diese Resultate noch mehr von den Zahlen JOHNSONS ab, als die übrigen. Zwei oder drei verschiedene Proben wurden oft nach einander durch Verdunsten der gleichen Lösung erhalten, und die zwölf analysierten Produkte entstammen so sechs verschiedenen Originallösungen. Diese Produkte waren gut krystallisiert, und entsprachen in Bezug auf Reinheit allen Ansprüchen, denn bei mikroskopischer Untersuchung wurden, soweit dies bei undurchsichtigen Substanzen beurteilt werden konnte, keine fremden Beimischungen gefunden. Die für die Analyse benützten Proben waren gut zwischen Filtrierpapier abgeprefst, um die Mutterlauge zu entfernen. Das Salz ist ziemlich luftbeständig, so dafs während dieser Operation keine Zersetzung zu befürchten war.

Die Bestimmung des Bleis und des Kaliums geschah durch Lösen der Substanz in verdünnter Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure und Trennung des gebildeten Bleisulfates durch Filtration. Im Filtrat wurde das Kalium durch Eindampfen und Wägen als Kaliumsulfat bestimmt. Zur Bestimmung des Jods wurde die Substanz mit einer Lösung von Natriumarsenit behandelt, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Überschufs von Silbernitrat digeriert, und das gebildete Jodsilber gewogen. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung mit Bleichromat unter Vorlage einer Silberspirale bestimmt.

Die Unterschiede der einzelnen Analysenresultate sind ziemlich beträchtlich, und wahrscheinlich ist das Salz, welches immer aus

einer konz. Mutterlauge krystallisierte, niemals ganz rein gewesen. Indessen ist genau zu erkennen, daſs der Wechsel in der Zusammensetzung in regelmäſsiger Weise durch die bei der Darstellung eingehaltenen Bedingungen verursacht wird.

Die Analysen sind in der Reihenfolge der Ausführung angegeben, und wahrscheinlich ist das Material der drei letzten Analysen reiner als das der anderen.

	Pb	K	J	C	H	O aus Differenz
Gef.:						
I.	35.51	4.01	37.50	—		—
II.	36.24	4.33	36.16	—	—	—
III.	35.83	4.32	36.01	—	—	—
IV.	35.29	4.07	37.78	—	—	—
V.	36.21	4.59	—	—	—	—
VI.	35.43	4.20	—	—	—	—
VII.	35.65	4.40	36.49	—	—	—
VIII.	35.35	4.15	—	—	—	—
IX.	34.80	4.42	—	—	—	—
X.	34.85	3.93	37.92	9.14	1.39	12.77
XI.	34.72	3.97	39.26	9.17	1.41	11.47
XII.	34.33	3.94	39.83	8.77	1.31	11.82
	berechnet für $5Pb(CH_3CO_2)_2.3KJ.6J$:					
	35.87	4.07	39.62	8.31	1.04	11.09
	Johnson fand:					
	33.195	4.668	43.37	8.63	1.106	9.031

Es muſs zugegeben werden, daſs die Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten zu wünschen übrig läſst, und daſs die Formel nicht absolut sicher feststeht. Indessen kann man annehmen, daſs die Verbindung das oben angeführte Doppelsalz zwischen Bleiacetat und Kaliumtrijodid ist. Das überschüssige Jod ist nicht mit Sicherheit mit dem Kaliumjodid verbunden, da aber KJ_3 eine wohlbekannte Verbindung ist, und das Essigsäureradikal in dem für Bleiacetat berechneten Verhältnis zugegen ist, scheint diese Annahme die plausibelste zu sein.

Johnsons Analyse weicht von den meinigen hauptsächlich durch den höheren Jodgehalt und infolgedessen den aus der Differenz bestimmten niedrigeren Sauerstoffgehalt ab. Derselbe ist weit unter dem Betrag, welchen das Radikal CH_3CO_2 erfordern würde, und hauptsächlich deswegen gelang es ihm nicht, eine rationelle Formel

[1] *Monatshefte f. Chem.* (1892) **13**, 510. (*Diese Zeitschr.* **3**, 233 R.)

aufzustellen. Wahrscheinlich ist bei seiner Jodbestimmung ein Irrtum untergelaufen.

GRÖGERS Salz: MAX GRÖGER hat eine Verbindung beschrieben,[1] welche der merkwürdigen Formel $PbO.PbJ_2.J_3$ entspricht. Wie er dieselbe darstellte, war es ein amorpher Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und lange Zeit der Luft ausgesetzt war, um das Jod, mit welchem es noch vermischt war, zu entfernen. Infolge dieser Behandlung dürfte ein Zweifel an der Abwesenheit jeglicher Zersetzungsprodukte wohl nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenn auch der ursprünglich erhaltene Niederschlag eine einheitliche Verbindung gewesen wäre.

Ich habe auch dieses Salz von neuem untersucht, und es gelang mir, dasselbe in schön krystallisierter Form zu erhalten, so daſs jeder Zweifel über seine Reinheit fern liegen muſste. GRÖGER hat jedenfalls auch eine reine Verbindung analysiert, jedoch hat er das darin enthaltene Wasser übersehen. Durch Hinzutritt eines Wassermoleküles wird die Formel korrekt, aber diese Formel, $Pb_2J_5O.H_2O$, oder wie sie eigentlich zu schreiben ist $Pb_2J_5(OH)_3$ ist nicht weniger merkwürdig als diejenige von GRÖGER.

Dieselbe Substanz wurde in krystallinischer Form in unserem Laboratorium beobachtet schon einige Zeit, bevor GRÖGERS Arbeit bekannt war. Auf meine Anregung untersuchte Herr J. H. PRATT den dunkelgefärbten Niederschlag, welcher beim Vermischen konzentrierter wässeriger Lösungen von Bleiacetat und Kaliumtrijodid entsteht. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und noch feucht mit kochendem Alkohol behandelt. Die Lösung wurde filtriert und über Schwefelsäure eingedunstet, wobei öfter kleine, glänzende, schwarze Krystalle erhalten wurden. Analysen dieses Körpers zeigten, daſs er Blei und Jod im Verhältnis von 2:5 enthielt, wie folgende Angaben beweisen:

	I	II	III	Atomverhältnis	ber. für $Pb_2J_5O.H_2O$
Blei	37.84	—	37.32	2.00	38.23
Jod	57.66	58.71	58.62	5.07	58.63

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering, und er konnte nur schwer rein erhalten werden, da er oft mit der bekannten Verbindung PbJ.OH, und mit anderen nicht näher untersuchten Körpern verunreinigt war. Der Gehalt an Wasser wurde nachgewiesen, doch muſste die Untersuchung abgebrochen werden, als der Vorrat an reinem Material erschöpft war und es konnte so keine genaue

Wasserbestimmung ausgeführt werden. Herrn PRATT, welcher die vorstehenden Analysen ausführte, sage ich auch an dieser Stelle meinen Dank.

Als ich später GRÖGERS Salz in krystallisiertem Zustand erhielt, zeigte es sich von derselben Form und Zusammensetzung, so dafs eine weitere Untersuchung des vorstehend beschriebenen Körpers unnötig erschien.

Um das Salz in krystallisierter Form zu erhalten, mufs man GRÖGERS Darstellungsmethode durch Anwendung einer geringen Menge überschüssiger Essigsäure modifizieren. Auch ist es günstig die Fällung in kochendem Wasser anstatt in kaltem auszuführen, und eine gröfsere Menge desselben anzuwenden, als von GRÖGER angegeben ist. Ich habe die besten Resultate nach folgender Methode erhalten: 10 g Jod wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, 50 g krystallisiertes Bleiacetat in 150 ccm Wasser, 3 ccm Eisessig und 300 ccm absolutem Alkohol, beide Lösungen gemischt, und 14 bis 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Abfiltrieren eines geringen Niederschlages wurde mit $1^1/_2$ l kochendem Wasser verdünnt, und nach dem Erhalten krystallisierte die betreffende Verbindung zusammen mit Jod aus. Die Lösung wurde abfiltriert und die Krystalle mit geringen Mengen kaltem Alkohol gewaschen, bis das Jod entfernt war.

Das Produkt wurde zunächst mit Filtrierpapier abgeprefst und dann an der Luft getrocknet.

Die Verbindung bildet stark glänzende, schwarze Krystalle von 0.5 mm oder weniger Durchmesser. Sie zeigen die Form von Oktaëdern, anscheinend dem tetragonalen System angehörend, mit vielfach gekrümmten und verzerrten Flächen. Das Krystallpulver gleicht in der Farbe GRÖGERS Niederschlag und stimmt mit diesem auch darin überein, dafs es ziemlich beständig ist an der Luft und von kaltem Wasser und Alkohol kaum verändert wird.

Zwei verschiedene Proben von anscheinend vollkommener Reinheit wurden analysiert. Blei und Jod wurden wie vorher bei JOHNSONS Salz bestimmt. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz in einer Röhre unter Vorlage von granuliertem Natriumkarbonat, welches das Jod vollständig zurückhielt, erhitzt, und das Wasser im Chlorcalciumrohr gesammelt und gewogen. Das überschüssige Jod wurde mit Hilfe von Thiosulfat volumetrisch bestimmt. Es wurde gefunden:

Gef.	I.	II.	Ber. f. $Pb_2J_6(OH)_2$
Pb	88.54	38.22	38.23
J	58.41	58.62	58.63
H_2O	1.83	1.82	1.66
O (aus Differenz)	1.42	1.34	1.48
	100.00	100.00	100.00
„Überschüssiges“ Jod	34.78	—	J_3 35.18
Verlust beim Erhitzen	36.43	36.43	J_3+H_2O 36.84

Ich habe auch die Verbindung genau nach den Angaben von GRÖGER als ein rötlichbraunes Pulver erhalten. Dasselbe wurde, nachdem es anscheinend frei von beigemengtem Jod und lufttrocken war, in einer dünnen Schicht über trockenem Ätzkali unter einer Glocke drei Tage getrocknet. Das Produkt ergab folgendes Analysenresultat:

	Gefunden:	Berechnet für $Pb_2J_6(OH_2)$:
Wasser	1.80	1.66

Es ist dadurch bewiesen, dafs GRÖGER das Wasser in seiner Verbindung übersehen hat, und dafs diese Verbindung identisch mit meinem krystallisierten Produkt ist.

Die Bildung dieses Salzes war bei den verschiedensten Bedingungen zu beobachten, wenn alkoholische Lösungen von Bleiacetat und Jod, und in einigen Fällen auch Kaliumjodid, mit Wasser verdünnt wurden. Die reinsten Proben wurden erhalten, wenn die Substanzen in den von GRÖGER angegebenen Mengenverhältnissen gemischt wurden und wenn man die alkoholische Lösung längere Zeit stehen liefs. Die Verbindung läfst sich nicht aus Wasser, Alkohol oder Mischungen beider umkrystallisieren, und es ist wahrscheinlich, dafs sie durch Zersetzung anderer Verbindungen durch das Wasser entsteht, wie auch GRÖGER annimmt. Es verhindert dies nicht, dafs sie, wie oben beschrieben, durch Verdunstenlassen einer alkoholischen Lösung erhalten werden kann, weil hier der Wassergehalt im Verhältnis des verdunstenden Alkohols zunimmt. Die Gegenwart des Acetats scheint unumgänglich notwendig zu sein für die Bildung dieser Verbindung, denn eine Anzahl von Versuchen, dieselbe unter Anwendung von Bleinitrat zu erhalten, mifslangen. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine lösliche Verbindung, die in naher Beziehung zu JOHNSONS Salz steht, und diese giebt unter Einwirkung des Wassers GRÖGERS Verbindung.

Verschiedene Versuche, ein dem GRÖGERschen Salz entsprechendes Bromid darzustellen, mifslangen, ebenso wie Versuche, einen Teil des Jods in demselben durch Brom zu ersetzen.

Resultate: Die beiden neu untersuchten Verbindungen

$$5Pb(CH_3CO_2)_2.3KJ.6J \text{ und } PbJ_2.PbO.3J.H_2O$$

zeigen keine deutlichen Beziehungen zu einander oder zu der früher von mir beschriebenen Verbindung $2PbJ_2.3KJ.4H_2O$, aufser dafs alle eine komplizierte Zusammensetzung haben und alle überschüssiges Jod enthalten, ohne dafs man dies auf ein zu Grunde liegendes Bleitetrajodid zurückführen könnte. CLASSEN und ZAHORSKIS oben erwähntes Chinolinsalz scheint der einzige Beweis für die Existenz dieses höherwertigen Jodides in Doppelverbindungen zu sein.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., März 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1895.

Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül.

Von

M. Carey Lea.[1]

(Verlesen vor der American National Academy zu Washington, 17. April 1895.)

I. Teil.

Die Atome, aus welchen die Elemente bestehen, sind in der Farbe deutlich verschieden von den Elementen selbst. Ihre Farbe ist intensiver und charakteristischer als diejenige der Elemente. Wenn wir die ganze Reihe der Elemente in zwei Klassen teilen, einerseits diejenigen Elemente, deren Atome in jeder Wertigkeitsform farblos sind, andererseits diejenigen, deren Atome in gewissen Fällen oder immer gefärbt sind, so werden wir finden, dass diese Einteilung in merkwürdiger Weise auch einer Teilung nach verschiedenen chemischen Eigenschaften entspricht. Aus den Farben der Elemente ergiebt sich eine derartige Beziehung nicht.

Wenn sich auch die vorliegende Abhandlung ganz in den Anschauungen der Arrheniusschen Dissoziationstheorie bewegt — der Verfasser glaubt, daſs die Beweise zu deren Gunsten zu einleuchtend sind, um denselben irgendwie entgegentreten zu können —, so sind doch die behandelten Thatsachen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse unabhängig von jeder Theorie.

Merkwürdigerweise ist es nicht möglich, die Farbe eines Atoms aus der Farbe des Elementes zu erkennen, welches ja aus der Vereinigung verschiedener gleicher Atome besteht. In Bezug auf die Farbe scheint zwischen Atom und Element keine Beziehung zu bestehen. Um die Farbe des Atomes leicht und sicher zu bestimmen, müssen wir dasselbe mit einem oder mehreren möglichst ungleichen Atomen, Kathion mit Anion, vereinigt, betrachten.

Bisher habe ich nur von einzelnen Atomen gesprochen, indessen vereinfacht sich unsere Aufgabe, wenn wir dieselben in Form von dissoziierten Ionen in Betrachtung ziehen. Zunächst ist es nun not-

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

wendig, den folgenden Satz zu begründen: In der Lösung irgend einer anorganischen gefärbten Verbindung ist die Farbe hauptsächlich auf das metallische Atom zurückzuführen, einerlei, ob dasselbe in freiem Zustand als Ion, oder mit einem oder mehreren ungleichartigen Atomen zu einem Molekül vereinigt, existiert. Die Farbe rührt nicht nur von dem Ion her, während das Molekül ungefärbt erscheint, wie von einer Seite behauptet wurde; auch ist nicht der umgekehrte Fall, wonach nur dem Molekül farbgebende Eigenschaft zukommt, richtig, wie von anderer Seite angenommen worden ist. Die Farbe ist eine wesentliche Eigenschaft des Atoms, und es besitzt diese Eigenschaft sowohl in freiem Zustande, wie es dieselbe auch auf irgend einen von ihm gebildeten Elektrolyten überträgt.

Beweise für diesen Satz sind in den Arbeiten von Glan und Ewan enthalten. Beide Forscher untersuchten das Verhalten der Kupfersalze, besonders des Sulfates, und zwar nach gleichen Methoden. Die Lichtabsorption einer dünnen Schicht konzentrierter Lösung und einer gröfseren Schicht von destilliertem Wasser wurde gemessen. Dann wurde Lösung und Wasser gemischt, und wieder die Absorption, und zwar für gleiche Wellenlängen bestimmt und mit der zuerst erhaltenen Zahl verglichen. Ewan benutzte achtfache Verdünnung, Glan meist nur siebenfache, in einigen Fällen auch eine drei bis fünffache. Die gefundenen Unterschiede sind aufserordentlich klein, und überhaupt kaum über die Gröfse des Versuchsfehlers hinausgehend.[1] Wenn nun die Farbe eine Eigenschaft des Ions oder des Moleküls allein sein würde, so müfste im Gegenteil dieser Unterschied sehr grofs ausfallen.

Ewan berechnet nach den von Kohlrausch angegebenen Zahlen, dafs in einer Lösung von Kupfersulfat, enthaltend 2.38 Grammäquivalente im Liter, die Dissoziation 15.3 % betragen würde. Bei Verdünnung auf einen Gehalt von 0.2856 Grammäquivalent pro Liter steigt die Dissoziation auf 31.7 %. Rührt daher die Farbe nur von den freien Ionen her, so müfste die Lichtabsorption verdoppelt worden sein. Würde andererseits die Farbe nur von den Molekülen ausgehen, so müfste die Absorption stark vermindert erscheinen. Nun zeigen aber die Arbeiten von Ewan, Glan und anderen Beobachtern, dafs niemals ein solcher grofser Unterschied bemerkt wurde, sondern dafs die Gröfse der Absorption nur zwischen ziemlich

[1] S. die genaueren Daten in den Arbeiten von Ewan und Glan, *Phil. Mag.* (1892) **33**, 336.

engen Grenzen wechselt. Es darf daher als sicher angenommen werden, dafs die Farbe dem Atom zukommt, einerlei, ob es als Ion, oder mit einem anderen ungleichartigen Ion zu einem Elektrolyt verbunden, vorkommt.

Die erwähnten Beweise würden genügen, allein es können noch viele andere angeführt werden. In verdünnten Lösungen von Kobaltsalzen zeigen die Ionen die für das Kobalt charakteristische Farbe. Nun zeigt aber Kobaltcyanid die gleiche Farbe; es ist nicht wasserhaltig, also können keine Ionen vorhanden sein, und daher mufs die Farbe dem Atom zukommen. Kobaltkarbonat existiert in zwei Formen, die eine allerdings wasserhaltig, die andere wasserfrei; beide zeigen die charakteristische Kobaltfarbe. Das wasserhaltige Salz ist vielleicht in die Ionen dissoziiert, das wasserfreie kann es nicht sein. Nickelcyanid ist ebenfalls wasserfrei und zeigt doch die charakteristische Nickelfarbe. Chromichlorid zeigt selbst nach der Sublimation noch die charakteristische helle violette Farbe, die den Chromisalzen eigen ist.

Ähnliche Thatsachen könnten noch eine grofse Zahl angeführt werden, doch genügen die vorstehenden, um zu zeigen, dafs die charakteristische Farbe sowohl dem Atom wie dem Ion eigen ist.

Wenn das Atom in ein Molekül eintritt, wie es bei Vereinigung eines Kathions mit einem Anion der Fall ist, mufs a priori dieses Molekül natürlich nicht genau dasselbe Absorptionsspektrum geben, als das freie Ion: die Schwingungen des Ions sind frei, während die des Atoms im Molekül eingeschränkt sind. Nichtsdestoweniger ist in der Mehrzahl der Fälle die Farbe des Ions und die des Atoms in der Hauptsache die gleiche. Ausnahmen sind allerdings vorhanden, für die sich vorläufig kaum ein Grund finden läfst. So giebt Chromochlorid eine blaue wässerige Lösung, während Chromoacetat eine rote Lösung giebt. Kann also das Ion der Chromosalze[1] rot und blau sein?

Dieser Fall würde sich nicht vereinbaren mit den Resultaten Ostwalds in seiner bekannten Arbeit über Permanganate.

Die konz. grüne Kupferchloridlösung ist oft als Beweis angeführt dafür, dafs grüne Moleküle blaue Ionen geben. Allein, es kann diese Erscheinung auf ganz anderem Wege erklärt werden. Bekanntlich existieren manche Salze in konz. Lösungen in Form komplexer Moleküle. So hat Hittorf gezeigt, dafs Kadmiumjodid

[1] *Mem. de l'Acad. imp. de St. Pétersbourg*, 30.

in konz. Lösungen als $(CdJ_2)_3$ vorhanden ist. LENZ[1] giebt als Formeln für die Lösung von Jodkalium in Alkohol: a (KJ), b $(KJ)_2$, c $(KJ)_3$ etc., wo die Koeffiizenten a, b, c schnell abnehmen.

Es ist nun nicht unwahrscheinlich, dafs die grüne Farbe einiger Kupfersalze, unter diesen das Kupferchlorid, auf das Vorhandensein komplexer Moleküle zurückzuführen ist.

Beurteilung der Farbe.

Bei der Bestimmung der Farbe der Ionen, also auch der Atome bin ich von folgenden Gesichtspunkten ausgegangen:

1. Wenn ein Elektrolyt sich in Wasser farblos löst, sind sowohl Kathion wie Anion farblos. Z. B. giebt Lithiumbromid eine farblose Lösung, folglich sind sowohl die Ionen von Lithium wie von Brom ungefärbt. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dafs keine Beziehung zwischen der Farbe des Atoms, und der Farbe des aus diesen Atomen gebildeten Moleküles besteht. So bilden die farblosen Bromatome das intensiv gefärbte Element Brom. Als weiterer Beweis für die farblose Natur des Bromatoms möge gelten, dafs alle seine Verbindungen mit den Alkalien und Erdmetallen farblos sind, selbst dann, wenn sie nicht dissoziiert sind. — Da Kaliumjodid in Wasser eine farblose Lösung giebt, folgt daraus, dafs die Atome von Kalium und Jod ungefärbt sind. Schwefelnatrium löst sich in Wasser ohne Farbe, also sind die Atome von Schwefel und Natrium ungefärbt. Wenn die Polysulfide gelbe Lösungen zeigen, so folgt daraus, dafs in ihnen ein Teil des Schwefels in molekularer Form vorliegt.

2. Wenn ein Elektrolyt in verdünnter wässeriger Lösung gefärbt erscheint, so haben wir, falls das Anion ein einzelnes Atom ist, die färbende Kraft nur dem Kathion zuzuschreiben. Denn es ist eine sehr bemerkenswerte Thatsache, dafs alle Elementaranionen farblos sind. Aus diesen farblosen Anionen und dem farblosen Wasserstoff hauptsächlich baut sich merkwürdigerweise die endlose Zahl der organischen Farbstoffe auf.

Dieses Merkmal setzt uns in den Stand, die Farbe einer grofsen Anzahl von Elementaratomen zu beurteilen. Da Oxyde, Fluoride, Chloride, Bromide etc. alle farblose Anionen haben, so mufs die Farbe, welche sie in verdünnter Lösung zeigen, den Kathionen zugeschrieben werden.

3. Selbst wenn das Anion zusammengesetzt ist, läfst sich oft ein Schlufs auf die Farbe ziehen. Viele zusammengesetzte Anionen

sind farblos, so z. B. SO_4. Wenn also ein Sulfat gefärbte Lösung giebt, rührt die Farbe vom Kathion her. Dasselbe ist der Fall bei Nitraten, Phosphaten, Karbonaten etc. Da wir hier und in vielen anderen Fällen wissen, dafs das Anion farblos ist, können wir eine etwaige Farbe mit Sicherheit dem Kathion zuschreiben.

Von diesen Gesichtspunkten aus sind wir imstande, die Farbe aller Elementaratome zu bestimmen.

Einteilung.

Im vorhergehenden habe ich nachzuweisen gesucht, dafs die Farben der Atome in der Hauptsache die gleichen sind, wie die der entsprechenden Ionen. Hauptbeweis, wenn nicht endgültig entscheidend, war die Thatsache, dafs eine Lösung von Kupfersulfat bei einer Verdünnung, welche die Zahl der dissoziierten Ionen verdoppelt, kaum die geringste Veränderung in ihrer Lichtabsorption zeigt.

Hinsichtlich der Klassifikation, welche den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet, ist es ganz nebensächlich, ob diese Anschauungen zu Recht bestehen oder nicht. Wir mögen die Elemente in Bezug auf die Farbe oder Farblosigkeit ihrer Ionen oder ihrer Atome klassifizieren: das Resultat wird das gleiche sein.

Die Farbe der Atome könnte immer mit Leichtigkeit bestimmt werden, selbst wenn die Dissoziationstheorie unbekannt wäre. Auch hat sie nichts mit den Elementen zu thun, denn um dieselben zu bestimmen, müssen wir von den Salzen ausgehen.

Wir finden, dafs die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien und alkalischen Erden alle farblos selbst in festem Zustande sind, und wir schliefsen daraus, dafs alle betreffenden Atome farblos sind, denn gefärbte Atome bilden keine in Wasser ohne Farbe gelösten Verbindungen. Wenn ein Metall in Verbindung mit einer farblosen Säure einen gefärbten Körper bildet, wissen wir, dafs das Atom des Metalles gefärbt ist. Für unseren Zweck brauchen wir nicht weiter zu fragen, worauf diese Färbung beruht, wir haben nur zu entscheiden, ob Farbe vorhanden ist oder nicht. Es ist nun in der That diese Untersuchung, ob ein Atom gefärbt ist oder nicht, und die daraus entwickelten Schlufsfolgerungen so einfach, dafs man sie schon längst auf allgemein bekannten Thatsachen hätte begründen können.

Die Ergebnisse, welche wir nun im Lichte der im vorstehend entwickelten Anschauungen zu erlangen strebten, sind zunächst eine

neue Klassifikation der Elemente, gegründet auf genauere Prinzipien als die früher aufgestellten, dann zweitens der Nachweis, daſs die Farbe oder Farblosigkeit der Atome eines Elementes eine Funktion des Atomgewichtes ist.

Elementare Ionen.

Bei der Betrachtung der Elemente nach Zahlenreihen ergiebt sich:

1. Elemente mit Atomgewicht bis zu 47 haben nur farblose Ionen.

2. Mit dem Titan (48) beginnen die gefärbten Ionen, die sich in einer ununterbrochenen Reihe von 8 Elementen darbieten:

Ti 48, V 51.2, Cr 52.4, Mn 54.8, Fe 56, Co 58.6, Ni 58.6, Cu 63.3.

3. Dann folgt eine Reihe von 9 Elementen mit ungefärbten Ionen:

Zn 64.9, G 69.9, Ge 72, As 74.9, Se 78.9, Br 79.8, Rb 85.2, Sr 87.2, Yt 92.5.

4. Dann 6 Metalle mit farbigen Ionen:

Nb 94, Mo 95.8, Ru 103.5, Rh 104.1, Pd 106.2, Ag 107.7.

5. Dann 9 weitere mit farblosen Ionen:

Cd 111.6, In 113.4, Sn 117.8, Sb 122, Te 125, J 126.5, Cs 132, Ba 136.8, La 139.

6. 10 Metalle mit gefärbten Ionen:

Ce 142, Di 145?, Sm 150, Er 169, Ta 182, W 184, Os 192?, Jr 192.5, Pt 194, Au 196.2.

7. Bis zum Gold folgen sich die gefärbten und ungefärbten Ionen in Reihen einer gröſseren Zahl von Elementen, während die übrigbleibenden 6 Metalle abwechselnd farbige und farblose Ionen zeigen:

Hg 199.8 farblos, Tl 203.6 gefärbt, Pb 206.4 farblos, Bi 210 gefärbt, Th 234? farblos, U 240 gefärbt.

11 Metalle haben sowohl ein oder mehrere gefärbte und farblose Ionen.[1] Für den vorliegenden Zweck sind diese zusammengestellt mit den Elementen, welche gefärbte Ionen zeigen, um die ganze Reihe in zwei groſse Klassen teilen zu können.

Indessen ist der Unterschied zwischen Elementen mit nur gefärbten Ionen und solchen mit gefärbten und farblosen Ionen von groſser Bedeutung und wird später noch des Näheren in Betrachtung gezogen werden.

---

[1] Es ist dies nur der Kürze wegen so ausgedrückt, und um darauf hinzuweisen, daſs ein Elementaratom bei verschiedener Wertigkeit verschiedene Farbe annehmen kann.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Das Vorhergehende in Tabellenform geordnet ergiebt:

Farblose Ionen: 18 Elemente.	
H	1
Li	7
Be	9.3
B	11
C	12
N	14
O	16
F	19.1
Na	23
Mg	24.3
Al	27.3
Si	28
P	31
S	32
Cl	35.5
K	39
Ca	40
Sc	45

Farb. Ionen: 8 Elem.	
Ti	48
V	51.2
Cr	52.4
Mn	54.8
Fe	56
Co	58.6
Ni	58.6
Cu	63.3

Farblose Ionen: 9 Elem.	
Zn	64.9
Ca	69.9
Ge	72
As	74.9
Se	78.9
Br	79.8
Rb	85.2
Sr	87.2
Y	92.4

Farb. Ionen: 6 El.	
Nb	94
Mo	95.8
Ru	103.5
Rh	104.1
Pd	106.2
Ag	107.7

Farblose Ionen: 9 Elem.	
Cd	111.6
In	113.4
Sn	117.8
Sb	122
Te	125
J	126.5
Cs	132
Ba	136.8
La	139

Farbige Ionen: 10 Elemente	
Co	142
Di	145
Sm	150
Er	169
Ta	182?
W	184
Os	192
Jr	192.5
Pt	194
Au	196.2

Abwechs. farbl. u. farb. Ionen: 6 El.		
fl.	Hg	199.8
gf.	Tl	203.6
fl.	Pb	206.4
gf.	Bi	210
fl.	Th	233.9?
gf.	U	240

Das Gesetz der Farbe.

Eingangs ist hauptsächlich auf die Thatsache Gewicht gelegt worden, dafs nur die Farbe des Atoms von Bedeutung ist, während die des Elementes nebensächlich ist. Zwischen beiden besteht keine Beziehung, und man kann die Farbe des Atoms nicht aus der Farbe des Elementes ableiten. Jedoch läfst sich die Farbe des Ions nach gewissen näher angeführten Gesichtspunkten immer bestimmen, und diese Farbe des Ions ist identisch mit der des Atoms, wie ebenfalls bewiesen wurde. Beide können bei verschiedener Wertigkeit verschieden sein.

Wir können nun an das vorhergehende verschiedene bedeutsame Schlufsfolgerungen knüpfen:

Zunächst erscheint das bisherige periodische System als verwerfbar, da es auf irrtümlichen Grundsätzen aufgebaut ist.

Eine andere Folgerung ist die Aufstellung des Gesetzes der Farbe, welche folgendermafsen formuliert werden kann:

Kein Element, welches in allen Wertigkeitsstufen gefärbte Ionen zeigt, kann in die gleiche natürliche Gruppe mit Elementen, die farblose Ionen haben, vereinigt werden.

Dies Gesetz ist durchaus streng und grundlegend: streng, weil es keine Ausnahme gestattet; grundlegend, weil es die Elemente in zwei Klassen mit deutlich charakterisierten Unterschieden teilt.

Auch in der Art der Klassifikation unterscheiden sie sich. Die

farblosen Elemente vereinigen sich zu Gruppen mit weit auseinander liegenden Atomgewichten, während die Elemente mit gefärbten Ionen Gruppen bilden, in denen die Atomgewichte unmittelbar aufeinander folgende Werte zeigen.

Das periodische System, wie wir es NEWLANDS, MENDELEJEFF und LOTHAR MEYER verdanken, enthält, wie bedeutend und fruchtbringend es sich auch erwiesen hat, nichtsdestoweniger doch manche ernste Mängel. Manche davon sind längst erkannt, und man behilft sich auch so mit ihnen, wegen der sonstigen aufserordentlichen Dienste, die das periodische System leistet.

So bietet dasselbe für die drei Metalle Kupfer, Silber und Gold absolut keinen Platz. Die Gröfse ihrer Atomgewichte erfordern eine Einreihung unter die Metalle der Alkalien, wo sie aber im übrigen ganz ohne Beziehung sind. Die Thatsache, dafs man keinen anderen Platz für sie finden konnte, beweist, dafs das Gesetz der Oktaven auf falscher Grundlage beruht.

Ein sehr ernster Übelstand ist der gänzliche Ausschlufs des Wasserstoffes. Ein System kann nicht richtig sein, welches für das eine Element des Wassers einen Platz und für das andere keinen findet, und welches das wichtigste aller Kathionen gänzlich ausschliefst. Und dieser Ausschlufs ist so vollständig, dafs sogar in den meisten veröffentlichten Tafeln des periodischen Systems das Symbol für Wasserstoff einfach fortgelassen ist.[1] Es kann dieser Ausschlufs in keiner Weise gerechtfertigt werden. Der Wasserstoff pafste eben an keinen Platz, und deshalb liefs man ihn bei Seite, um die Symmetrie des Systems zu erhalten.

Wo sollen ferner die Metalle Eisen, Kobalt, Nickel und die 6 Platinmetalle ihren Platz finden? Die jetzt für sie gebräuchliche Einreihung ist eine durchaus unnatürliche und erzwungene, sei es, dafs LOTHAR MEYER sie in einer fragmentaren und alleinstehenden achten Reihe unterbringt, oder dafs MENDELEJEFF sie zu je dreien in einer zweiten, dritten und fünften Vertikalreihe gruppiert. Diese Elemente können nicht einfach weggelassen werden, wie der Wasserstoff, aber man empfindet, dafs durch ihre Einreihung die Symmetrie gestört wird. Ein anderer ernster Einwand ist der Ausschlufs des Natriums aus der Reihe der Alkalimetalle.

Von beiden Forschern werden Chrom und Molybdän in die

---

[1]) *Moderne Theorie* 140, 143. OSTWALD, *Lehrbuch* (2. Aufl.) 134, 135. RAMSAYS *Chem.* 628, 629.

Sauerstoffgruppe gesetzt, und bei MENDELEJEFF bildet Fluor und Mangan eine Gruppe. Alle Metalle mit in allen Wertigkeitsstufen gefärbten Ionen stehen nicht an den ihnen zukommenden Stellen.

Es könnte noch eine Reihe anderer Mifsstände angeführt werden, indes wird das Vorstehende ein genügender Beweis dafür sein, dafs das periodische System eine Mischung von richtigen und falschen Thatsachen in sich birgt.

Die periodischen Systeme.

Die Elemente teilen sich, wie wir gesehen haben, in zwei grofse Klassen, diejenigen mit nur farblosen, und die mit nur gefärbten Ionen. Diese beiden Klassen sind immer deutlich getrennt, und die Elemente der einen haben keine Beziehung mit denen der anderen, kurz, wir werden niemals in derselben natürlichen Gruppe Elemente finden, die zu mehr als einer dieser beiden Abteilungen gehören. Die merkwürdige Art, in welcher sie an gewissen Knotenpunkten zusammentreffen und ineinander übergehen, wird weiterhin beschrieben werden. Zunächst haben mir nur die beiden einzelnen Klassen getrennt zu betrachten.

Erste Abteilung. Farblose Jonen.

Zunächst die Klasse der farblosen Ionen. Wenn wir alle ihre Glieder in numerischer Reihenfolge in Vertikalreihen zu je 9 Elementen einreihen, und dann die Horizontalreihen ins Auge fassen, so finden wir, dafs die ganze Klasse der Elemente mit farblosen Ionen sich in 9 Gruppen teilt, jede durchaus natürlich, und jedes Element an dem ihm zukommenden Platze.

Tabelle I. Erste Abteilung der Elemente.

Elemente mit nur farblosen Ionen.

In numerischer Reihenfolge 9 natürliche Gruppen bildend.

Wertigkeit						
I.	H 1	F 19	Cl 35.5	Br 80	J 127	—
I.	Li 7	Na 23	K 39	Rb 85	Cs 132	—
II.	—	—	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—
III.	—	—	Sc 45	Y 90	La 139	—
II.	Be 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200	—
III.	B 11	Al 27	Ga 69	In 113	—	—
IV.	C 12	Si 28	Ge 72	Sn 118	Pb 206	Th 234
V.	N 14	P 31	As 75	Sb 122	—	—
VI.	O 16	S 32	Se 79	Te 125	—	—

Aus Tabelle I ergiebt sich:

1. Der Wasserstoff steht an der Spitze der Halogengruppe, deren Elemente er fraglos ersetzen kann. Das immer so schwierig einzureihende Element Wasserstoff steht hier vollkommen an seinem Platze.[1]

2. Dann folgt die Gruppe der Alkalimetalle mit Natrium an der ihm zukommenden Stelle. Mit diesen steht der Wasserstoff in naher Beziehung.

3. Die dritte Reihe beginnt mit dem Calcium, entweder weil existierende Glieder dieser Reihe mit niederem Atomgewicht noch nicht entdeckt sind, oder weil diese natürliche Gruppe bei einem späteren Punkt beginnt. Dasselbe ist der Fall bei der dann folgenden Skandiumgruppe.

4. Die übrigen Gruppen sprechen für sich selbst, sie reihen sich vollkommen ungezwungen und natürlich aneinander an.

5. Folgt man in diesen Gruppen den horizontalen Reihen, so besitzen die entsprechenden Glieder aller Gruppen ohne Ausnahme die gleiche Wertigkeit.

Nach dem Vorstehenden müssen in der Tabelle als natürliche Gruppen die horizontalen Reihen aufgefaſst werden. Will man die Beziehung in den Vertikalreihen betrachten, so müssen sie in einer langen ununterbrochenen Reihe zusammengestellt werden.

Besondere Bedeutung hat MENDELEJEFF in den regelmäſsig fortschreitenden Oxydationsstufen seiner Gruppen gesehen, so z. B. die Reihe:

$$Na_2O, \quad Mg_2O_2, \quad Al_2O_3, \quad Si_2O_4, \quad P_2O_5, \quad S_2O_6, \quad Cl_2O_7.$$

und in den Hydroxyl-, Wasserstoff-, Methyl- etc. Verbindungen dieser Elemente. Cl_2O_7 ist nun allerdings rein hypothetisch. Die übrigen Glieder dieser Reihe werden in genau derselben Ordnung in der zweiten Reihe von Tabelle I wiedergefunden werden, und alle korrespondierenden Elemente in jeder Horizontalreihe haben die gleiche Wertigkeit und bidlen Verbindungen von gleicher Zusammensetzung.

---

[1] Bei ROSCOE und SCHORLEMMER und bei GRAHAM-OTTO steht der Wasserstoff unmittelbar vor den Halogenen, bei RAMSAY an der Spitze der Lithium-Natrium-Gruppe.

Diese Tabelle, welche die erste grofse Abteilung der Elemente bildet, umfafst (neben einem Teil der Kathionen) alle diejenigen, deren Ionen als Anionen fungieren.

Übergangselemente.

Zwischen den beiden Hauptabteilungen steht eine kleine Klasse von 11 Übergangselementen. Die Ionen derselben sind in gewissen Wertigkeitsstufen gefärbt, in anderen farblos. Es sind dies:

Ti 48	**Cu 63.3**	**Nb 94**	**Ag 108**	**Ce 142?**	**Ta 182**	**Tl 204**
V 51		**Mo 96**			**W 184**	**Bi 210**

Die Stellung von Tantal und Niob ist zunächst nur provisorisch, da für eine Bestimmung der Ionenfarbe derselben nicht genügende Thatsachen bekannt sind.

Ein Blick auf die letzte Tabelle zeigt, dafs die sie bildenden Metalle wenig Beziehung zu einander haben. Im Gegenteil haben die meisten von ihnen irgend eine besonders charakteristische Eigentümlichkeit. Erhitztes Titan verbindet sich mit atmosphärischem Stickstoff. Vanadium bildet eine Verbindung, die als Radikal einem Metall so ähnlich ist, dafs alle Forscher sich täuschen liefsen, bis Roscoe deren Zusammensetzung erkannte. Kupfer bildet eine Lösung, welche die Eigentümlichkeit besitzt, Cellulose aufzulösen. Silber kann eine Form annehmen, in welcher es leicht in Wasser löslich ist; aufserdem ist es bemerkenswert durch die hohe Lichtempfindlichkeit seiner Verbindungen. Wolfram ist ausgezeichnet unter anorganischen Körpern durch die merkwürdige Bildung komplexer Verbindungen, wie zuerst von Gibbs beobachtet wurde. Thallium fällt durch den Umstand auf, dafs es in merkwürdiger Weise die Eigenschaften eines Alkalis und eines Schwermetalls vereinigt.

Die Elemente dieser besonderen Gruppe haben hauptsächlich Beziehungen mit den Elementen, welche farblose Ionen zeigen, wie sich aus Tabelle II ergiebt. Sie vereinigen sich mit diesen, in der Mitte derselben stehend, zu Reihen von je 13 Elementen. Folgen wir den einzelnen Gruppen abwärts, so sehen wir, wie die Wertigkeit regelmäfsig von 1 bis 6 zunimmt, um dann wieder mit 1 zu beginnen und bis 6 zu steigen. Tabelle II giebt dies deutlich wieder. In jeder Gruppe zeigt jedes Glied dieselbe Wertigkeit.

Tabelle II.

Elemente mit nur farblosen Ionen und Übergangselementen (fett)
in numerischer Reihenfolge, 13 natürliche Gruppen bildend.

Wertigkeit						
I.	H 1	F 19	Cl 35.5	Br 80	J 127	—
	Li 7	Na 23	K 39	Rb 85	Cs 132	—
II.	—	—	Ca 40	Sr 87	Ba 137	—
III.	—	—	Sc 45	Y 90	La 139	—
IV.	—	—	**Ti 48**	—	Ce 142	—
V.	—	—	**V 51**	**Nb 94**	**Ta 189**	—
VI.	—	—	—	**Mo 96**	**W 184**	—
I.	—	—	**Cu 63**	**Ag 108**	—	—
II.	Be 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200	—
III.	B 11	Al 27	Ga 69	In 113	**Tl 204**	—
IV.	C 12	Si 28	Ge 72	Sn 118	Pb 206	Th 234
V.	N 14	P 31	As 75	Sb 122	**Bi 208**	—
VI.	O 16	S 32	Se 79	Te 125	—	—

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs für alle leeren Plätze noch neue Elemente aufzufinden sind. Nach der Meinung mancher Forscher ist die Zahl der existierenden, noch nicht entdeckten Elemente allerdings nicht zu niedrig anzusetzen.[1]

Die Beziehungen, welche die Übergangselemente zu den Elementen mit nur farbigen Ionen zeigen, sind so unbedeutend, dafs ich zuerst zögerte, ihnen einen Platz in Tabelle III anzuweisen. Schliefslich habe ich es dann doch gethan, um die Thatsache nachdrücklich zu betonen, dafs in der ganzen Reihe der Elemente kein einziger Fall vorkommt, wo ein Element mit nur farblosen Atomen in den periodischen Reihen zwischen einem Übergangselement und einem mit nur farbigen Atomen erscheint. Und ebenso, dafs niemals ein Element mit nur gefärbten Atomen in den periodischen Reihen zwischen einem Übergangselement und einem mit nur farblosen Atomen sich zeigt.

Man wird dies bei Betrachtung der Tabelle III, leicht erkennen. Die vollkommene Regelmäfsigkeit scheint diese neue Einteilungsmethode zu rechtfertigen.

Zweite Abteilung.

Elemente mit nur farbigen Ionen.

In Tabelle III sind die Elemente mit nur farbigen Ionen mit den Übergangselementen zusammengestellt. Die letzteren passen

[1] Vergl. Ramsay, *Jnorganic Chemistry* p. 87.

gleich gut in jede der beiden grofsen Gruppen, der farblosen und farbigen Ionen, nur mit dem Unterschiede, dafs sie sich in die erste Abteilung inmitten der übrigen Elemente einreihen, während sie in der zweiten Abteilung aufserhalb der betreffenden Serien stehen, indem sie die farbigen mit den farblosen Ionen verbinden. Diese letztere Funktion tritt übrigens am besten in der am Schlusse gegebenen Zusammenstellung hervor. In chemischer Beziehung gehören sie zur ersten Abteilung.

Tabelle III. Zweite Abteilung der Elemente.

Elemente mit nur farbigen Ionen und Übergangselemente in numerischer Reihenfolge.

Übergangs-elemente	nur farbige Ionen	Übergangs-elemente		nur farbige Ionen	Übergangs-elemente		nur farbige Ionen	Übergangs-elemente	nur farbige Ionen	Übergangs-elemente	nur farbige Ionen
Ti 48	Cr 52	Cu 63	Nb 94	Ru 103	Ag 108	Ce 142	Di 145	Ta 182?	Os 192	Tl 204	U 240
V 51	Mn 55	—	Mo 96	Rh 104	—	—	Sn 150	W 184	Jr 192.5	Bi 208	—
—	Fe 56	—	—	Pd 106	—	—	Er 169	—	Pt 194	—	—
—	Co 59	—	—	—	—	—	—	—	Au 196	—	—
—	Ni 59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Elemente mit farblosen Ionen, in vertikalen Reihen geordnet, bilden natürliche Gruppen nach den Horizontalreihen. Die Glieder jeder Gruppe unterscheiden sich, obgleich in den chemischen Eigenschaften sehr nahe stehend, bedeutend durch ihre Atomgewichte.

Die Elemente mit farbigen Ionen verhalten sich anders. Sie zerfallen in 4 Serien, deren Glieder nahe bei einander liegende Atomgewichte zeigen.

Die erste dieser Reihen enthält die Metalle Cr 52, Mn 55, Fe 58, Co 59, Ni 59. Diese Gruppe ist sehr wohl charakterisiert, da die Chromate, Manganate und Ferrate isomorph sind. Auch die Sesquisulfate der drei Metalle ersetzen sich in den Alaunen.

Chrom und Mangan wurden früher immer zur Eisengruppe gerechnet, bis das periodische Gesetz die Versetzung des Chroms in die Sauerstoffgruppe, und die des Mangans in die einwertige Halogengruppe verlangte, eine Verschiebung, die nicht genügend gerechtfertigt erschien, wie sich nun auch nach unserer Einteilung ergiebt.

Die Ubergangselemente Titan und Vanadium einerseits und das Kupfer andererseits begrenzen diese Gruppe.

Es folgt dann die zweite Reihe mit der wohlbekannten Gruppe Rhodium, Ruthenium und Palladium. Die dritte farbige Gruppe enthält die Metalle der seltenen Erden, gefolgt von den Übergangselementen Tantal und Wolfram. Endlich die Gruppe der Platinmetalle und Gold, die Übergangselemente Thallium und Wismut und das farbige Element Uran. Diese letzteren sollen im nächsten Abschnitt besprochen werden.

Ein Element, Zirkon, wiederstrebt unserer Einteilung. Da die übrigen so leicht und genau ihren Platz gefunden haben, dürfte der Grund hierfür wohl in einer Ungenauigkeit oder Unvollkommenheit unserer Daten in betreff dieses Metalls zu suchen sein. Das Zirkon zeigt nur eine Oxydationsstufe, während das ihm nach verwandte Titan farbige und farblose Ionen bei verschiedenen Wertigkeiten besitzt. Wenn nun für das Zirkon eine zweite Oxydationsstufe mit farbigen Ionen gefunden werden könnte, würde es in volle Analogie mit dem Titan gebracht werden können, und den dafür offenen Platz in der Tabelle finden.

In Tabelle II würde es den leeren Platz zwischen Titan und Cer einnehmen. Als Übergangselement wäre es ferner in Tabelle III gleich vor Niob in die zweite Reihe zu setzen. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs ein solcher Platz in voller Übereinstimmung mit seinen übrigen Eigenschaften sein würde.

Alle Elemente in Tabelle III haben Ionen, die nur als Kathionen fungieren.

Periodisches Gesetz der Farbe.

Unsere Aufgabe war zunächst, die beiden grofsen Abteilungen zu betrachten, in welche die Elemente auf Grund der Farbe ihrer Ionen sich einordnen.

Es bleibt uns noch übrig, die grofse Gruppe der Elemente in einer fortlaufenden Reihe vom Wasserstoff bis zum Uran bezüglich der Farbenbeziehung ihrer Ionen zu untersuchen.

Mit dem Wasserstoff beginnend (s. Tafel IV) haben wir eine doppelte Reihe von je neun Elementen mit farblosen Ionen. Dann folgen als Verbindungsglieder zu der grofsen Gruppe mit farbigen Ionen, der Eisengruppe, zwei Übergangselemente, Titan und Vanadium, die sowohl farblose wie gefärbte Ionen haben. Sie schliefsen so durch ihre farblosen Ionen unmittelbar an die vorhergehende

Reihe an und führen durch ihre farbigen Ionen zu der folgenden Eisengruppe hinüber. Diese Eisengruppe beginnt mit Chrom, welches in der numerischen Reihe unmittelbar auf Vanadium folgt, so dafs nach den Übergangselementen Titan und Vanadium, von denen jedes wenigstens eine Wertigkeitsstufe mit gefärbten Ionen besitzt, die Gruppe: Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel folgt, Metalle, welche nur farbige Ionen haben.

Als Verbindungsglied zur nächsten farblosen Gruppe finden wir das Übergangselement Kupfer, mit dem farblosen Cupro- und dem farbigen Cupri-Ion.

Wir kommen dann zu einer farblosen Gruppe von 9 Elementen, beginnend mit Zink, dann folgen Gallium, Germanium, Arsen, Selen, Brom, Rubidium, Strontium und schliefslich Yttrium. Die Ionen dieser Elemente zeigen keine Neigung zur Farbe.

Die nächste farbige Gruppe würde bestehen aus den Metallen Ruthenium, Rhodium, Palladium. Aber genau wie vorher finden wir zwei Übergangselemente, Molybdän und Niob, als Bindeglieder, die mit der vorhergehenden farblosen, wie mit der folgenden farbigen Gruppe durch farblose und farbige Ionen verbunden sind. Die folgende Gruppe enthält nur farbige Ionen.

In der numerischen Reihe fortschreitend, kommen wir zur nächsten farblosen Gruppe, zu der wiederum ein Übergangselement, Silber, hinüberführt. Mit der vorhergehenden farbigen Gruppe ist es verbunden durch seine farbigen Ionen, den Oxydationsstufen Ag_4O und Ag_2O_2 ent-

Tabelle IV. Periodisches Gesetz der Farbe, alle Elemente in numerischer Reihenfolge umfassend.

sprechend,[1] und durch die farblosen Ionen entsprechend Ag_2O mit der nächstfolgenden Gruppe verknüpft.

Diese beginnt mit Kadmium und schliefst mit Lanthan. Zur nächsten gefärbten Gruppe führt diesmal nur ein Übergangselement hinüber. Wenigstens ist nur eins bekannt, indessen ist es möglich, da wir jetzt in der Region der wenig bekannten Metalle der seltenen Erden stehen, dafs eines dieser ungenügend untersuchten Elemente noch zu den Übergangselementen neben dem Cer zu rechnen ist, und so eine vollkommene Symmetrie mit den anderen Übergangselementen erreicht würde.

Cer besitzt wieder farblose und farbige Ionen. Die nun folgende Gruppe der farbigen Ionen besteht aus den Elementen Didym, Samarium, Erbium. Dann folgen die Übergangselemente Tantal(?) und Wolfram, welche zu der Gruppe Osmium, Iridium, Platin und Gold hinüberführen, die nur farbige Ionen haben.

Nun folgt der merkwürdigste Teil in der ganzen Reihe der Elemente, nämlich die am Ende stehenden sechs übrigen Metalle. Bei den vorhergehenden Gruppen wurden die farbigen Elemente immer unmittelbar eingeführt durch Übergangselemente, d. h. solche, deren Ionen je nach der Wertigkeit sowohl farblos wie farbig waren, und deren Zahl meistens 2 betrug. In der Schlufsgruppe fungieren die ersten 2 farbigen Elemente als Übergangselemente. Das erste der farbigen Elemente ist Thallium; dieses Metall steht in Beziehung zu den Alkalien durch seine farblosen Thallosalze, während es andererseits nahe verwandt ist mit den beiderseits befindlichen Schwermetallen, Blei und Quecksilber. Thallisulfat und Nitrat sind noch farblose durch Wasser zersetzte Salze. Aber die Thallihalogenide bilden gefärbte Krystalle und Lösungen. Es zeigt also das hauptsächlich mit den farblosen Elementen verwandte Thallium nach beiden Seiten eine gewisse Neigung zur Farbe, da es in einigen Fällen schwach gefärbte Ionen besitzt.

Das nächste farbige Metall, Wismut, ist schon deutlicher gefärbt, denn von seinen 5 Wertigkeitsstufen ist nur eine farblos. Trotzdem steht es durch dieses farblose, dem Wismuttrioxyd entsprechende Ion in Beziehung zu den beiderseits einschliefsenden Elementen Blei und Thorium.

---

[1] Die erste dieser farbigen Ionen existiert in den intensiv gefärbten Hemisalzen des Silbers. Die andere dürfte im Peroxyde vorhanden sein, welches in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe löslich ist.

Endlich haben wir das letzte Metall, Uran mit in allen Wertigkeitsstufen gefärbten Ionen. Alleinstehend vertritt es eine Gruppe, zu welcher die Übergangselemente Thallium und Wismut führen, und beschliefst damit die Reihe der Elemente.

Als Hauptschlufs ergiebt sich aus dem vorhergehenden, dafs **die Farbe der Elementaratome in weitester Beziehung eine Funktion der Atomgewichte ist.**

Wir sehen, dafs die Atome mit Atomgewichten von:

1— 47 farblos,	112 —139 farblos,
52— 59 gefärbt,	145—169 gefärbt,
65— 90 farblos,	192—196 farblos
103—106 gefärbt,	

sind. Elemente, welche ihren numerischen Beziehungen nach zwischen diese Gruppen fallen, haben sowohl farblose wie farbige Atome.

In seinem grofsen Lehrbuch sagt OSTWALD, dafs, wenn die Eigenschaften der Elemente sich wirklich als eine Funktion ihrer Atomgewichte erweisen, wir demnächst die Bedingung der ersteren in den letzteren zu suchen haben, und dafs wir dann kaum umhin können, eine einzige Grundform der Materie anzunehmen, wie sie CROOKES voraussetzt, eine Form, deren verschiedener Aggregationszustand die Verschiedenheiten der Materie bedingt.

Vielleicht darf die vorstehende Abhandlung als ein Schritt zur Erkenntnis dieses grofsen Zieles angesehen werden.

Mit Hilfe der ARRHENIUSschen Theorie war es möglich, den Grundsatz aufzustellen, dafs die Farben der Atome in verdünnten Lösungen von Elektrolyten sichtbar sind und dafs mit der Farbe der Atome diejenige der Elemente in keiner Beziehung steht.

In dem folgenden zweiten Teile dieser Abhandlung wird ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Dissoziationstheorie von einem neuen Gesichtspunkte aus gegeben werden. Wir werden hier die Kombinationen der Atome betrachten und zwei Gesetze entwickeln, durch welche die Beziehungen zwischen den Ionen in gewissen Fällen bestimmt werden.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1895.

LOTHAR MEYER †.

In dieser Zeitschrift (Bd. IX, S. 3) hat der Herausgeber derselben mit warmen Worten der Anerkennung des dahingeschiedenen grofsen Forschers bereits gedacht; heute sei es mir gestattet, in kurzen Zügen ein Bild des äufseren Lebensganges des Entschlafenen zu entwerfen; eine ausführliche Lebensbeschreibung und Darstellung der wissenschaftlichen Thätigkeit desselben wird s. Z. in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erscheinen und somit auch dem Leserkreise dieser Zeitschrift zugänglich sein.

JULIUS LOTHAR MEYER wurde geboren am 19. August 1830 zu Varel a. d. Jahde im Grofsherzogtum Oldenburg als Sohn des dortigen Amtsphysikus Dr. med. AUGUST MEYER. Nach Absolvierung des Gymnasiums zu Oldenburg bezog er behufs Studiums der Medizin zu Ostern 1851 die Universität Zürich, von wo er nach zweijährigem Aufenthalte nach Würzburg übersiedelte und dort am 24. Februar 1854 mit einer Dissertation über die Blutgase zum Dr. med. promoviert wurde. Er wandte sich nunmehr in Heidelberg unter BUNSEN's Leitung speziell chemischen Studien zu und ging im Herbste 1856 nach Königsberg i. Pr., um dort bei F. NEUMANN, dem unlängst in hohem Alter Dahingeschiedenen, die berühmten Vorlesungen über mathematische Physik zu hören. Am 5. Juli 1858 erwarb sich LOTHAR MEYER in Breslau mit einer Dissertation „De sanguine oxydo carbonico infecto" den philosophischen Doktorgrad und habilitierte sich am 21. Februar 1859 daselbst, mit einer historisch-kritischen Schrift über die chemischen Lehren von BERTHOLLET und BERZELIUS, für Physik und Chemie. Zu Ostern des gleichen Jahres übernahm er die Leitung des chemischen Laboratoriums im physiologischen Institut der Universität Breslau, welche Stellung er bis Herbst 1866 bekleidete,

um sodann einem Rufe als Dozent der Naturwissenschaften an die kgl. preufs. Forstakademie Eberswalde zu folgen. Im März des folgenden Jahres wurde er zum Professor ernannt, auch fällt in jene Zeit die Gründung des eigenen Hausstandes durch die Vermählung mit JOHANNA, geborne VOLKMANN, einer Verwandten des grofsen Chirurgen dieses Namens. Im Herbste 1868 wurde LOTHAR MEYER an das Polytechnikum Karlsruhe i. B. als ordentl. Professor der Chemie und Vorstand des chemischen Laboratoriums berufen, welche Stelle er bis Ostern 1876 inne hatte, um dann an die Universität Tübingen überzusiedeln, wo durch die Berufung FITTIG's nach Strafsburg die ordentliche Professur für Chemie in Erledigung gekommen war. Hier wirkte er in treuester Pflichterfüllung, von seinen Kollegen und Freunden hochgeachtet und geschätzt, von seinen Schülern geliebt und verehrt, bis am 11. April d. J. ein Hirnschlag seinem Leben rasch und unvermutet ein Ziel setzte. An seiner Bahre trauerten neben der Gattin die Kinder, deren Heranblühen er noch erleben durfte, zwei Söhne und zwei Töchter.

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten LOTHAR MEYER's liegen, wie oben schon erwähnt, auf physiologisch-chemischem Gebiete. später wandte er sich der reinen und physikalischen Chemie zu. Die Zahl der von seiner Feder in den Fachzeitschriften (namentlich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft und in LIEBIG's Annalen) erschienenen Abhandlungen ist eine sehr grofse und bekundet seine erstaunliche Vielseitigkeit und sein Vertrautsein mit den verschiedensten Gebieten der Chemie; auch die zahlreichen durch ihn angeregten Untersuchungen seiner Schüler geben Zeugnis von seiner seltenen, weitumfassenden Beherrschung unserer Wissenschaft. Wohl liegen die meisten dieser Arbeiten auf dem Gebiete exakter chemischer Forschung, sei es durch Bestimmung physikalischer und chemischer Konstanten, sei es durch Verfolgung des Verlaufs von Reaktionen mittels messender Methoden, wobei die verschiedensten Hilfsmittel, namentlich auch aus dem Gebiete der Gasanalyse und Spektrophotometrie, zur Anwendung gelangten; doch sind auch präparative Arbeiten auf dem Felde der anorganischen und organischen Chemie darunter vertreten und zwar nicht selten gerade solche, die zu ihrer Ausführung ein besonderes Maafs von Geschick und Geduld erforderten. Im Ausdenken und Konstruieren von Apparaten für solche Zwecke bewährte sich LOTHAR MEYER's gründliche physikalische Schulung aufs beste, wie wir ihr ja auch eine Anzahl von Apparaten für den täglichen Gebrauch im Labora-

torium und für Demonstrationen in den Vorlesungen zu verdanken haben.

Von den gröfseren litterarischen Arbeiten LOTHAR MEYER's war es namentlich die 1864 in Breslau erschienene kritisch-polemische Schrift „Die modernen Theorien der Chemie“, welche in den weitesten Kreisen der naturwissenschaftlich Gebildeten die verdiente Anerkennung fand; durch Nachträge und Ergänzungen wuchs sie im Laufe der Zeit zu einem stattlichen Lehrbuche der theoretischen Chemie heran, dessen letzte (die 5.) Auflage 1884 erschien. Von einer geplanten neuen Auflage sandte der Autor am Morgen seines Todestages das druckfertige Manuskript des ersten Teiles an die Verlagshandlung ab.

Der grofse Umfang, den das Werk allmählich angenommen hatte, drängte dessen ursprüngliche Bestimmung, einem weiteren Leserkreise als dem der eigentlichen Fachgenossen zu dienen, in den Hintergrund, so dafs sich LOTHAR MEYER entschlofs, eine kürzere Zusammenstellung des Wesentlichsten als kleinere Schrift unter dem Titel „Grundzüge der theoretischen Chemie“ (Leipzig 1890) herauszugeben; dieselbe hat schon nach zwei Jahren eine Neuauflage erfahren. Teils in den „Modernen Theorien“, teils in Aufsätzen in Fachzeitschriften finden sich die Untersuchungen über Wesen und Eigenschaften der chemischen Atome, die ihn zur Aufstellung eines periodischen Systemes der Elemente führten und seinen Namen weit über die Grenzen unseres Vaterlandes hinaus bekannt gemacht und für alle Zeiten mit der Geschichte unserer Wissenschaft auf's innigste verknüpft haben.

Schon in Eberswalde hatte LOTHAR MEYER, um zuverlässigere Daten für eine Systematik der Elemente zu gewinnen, eine Neuberechnung der bis dahin vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen begonnen, doch wurde erst Jahre nachher die mühsame und weitläufige Arbeit in Gemeinschaft mit seinem Schüler und langjährigen Assistenten, dem Schreiber dieser Zeilen, zum Abschlufs gebracht und als besondere Schrift („Die Atomgewichte der Elemente“, Leipzig 1883) veröffentlicht.

Für alle Fragen, die mit der Weiterbildung des periodischen Systems und seinem Ausbau im Zusammenhange stehen, hat sich LOTHAR MEYER stets das lebhafteste Interesse bewahrt. Nicht nur hat er selbst in dieser Richtung vielfach fördernd und anregend gewirkt, sondern auch mit scharfem Blick und sicherem kritischem Urteil Auslese unter Vorhandenem und Neuhinzugekommenem ge-

halten und oft haben spätere Untersuchungen die Richtigkeit seiner Auffassung glänzend bestätigt.

Als Lehrer war LOTHAR MEYER sehr anregend und beliebt. Sein Vortrag war klar, frei von rhetorischen Verzierungen und Effekthascherei, und ausnehmend deutlich gesprochen. Er pflegte höchstens kurze Aufzeichnungen zu benützen und sprach im übrigen frei, häufig historische und persönliche Erinnerungen einflechtend, wobei ihm ein aufserordentlich treues Gedächtnis zu statten kam. Die Experimentalvorlesungen belebte er durch zahlreiche Versuche und fügte Neues sofort seinen Vorträgen ein, wodurch dieselben sehr gehaltvoll, für den Anfänger vielleicht manchmal etwas reich ausgestattet, waren.

Im Laboratorium war LOTHAR MEYER unermüdlich vom Morgen bis Abend thätig, sich kaum in der Mittagspause die notwendigste Erholung in freier Luft gönnend, für jeden seiner Praktikanten ein freundliches Wort und eine hilfreiche Hand bereit haltend, mit gleicher Bereitwilligkeit dem älteren Kandidaten wie dem Anfänger über Schwierigkeiten und Zweifel hinweghelfend. Auch aufserhalb des Institutes brachte er seinen Schülern das freundlichste Interesse entgegen und nahm an ihren ferneren Lebensschicksalen den regsten Anteil; kein Wunder, dafs er von ihnen verehrt und geschätzt wurde, wie kaum ein anderer. In Freud' und Leid hat sich ihre Anhänglichkeit wiederholt in rührender Weise kundgegeben.

Fest in der Sache, mild in der Form, war LOTHAR MEYER bei seinen Kollegen hoch geschätzt und beliebt und auch über die Kreise der Universität hinaus eine in Tübingen hoch geachtete und gern gesehene Persönlichkeit, um so mehr, als ihn die reichlich bemessene Last seines Amtes nicht abhielt, auch für allgemeine Zwecke werkthätig einzutreten.

An äufseren Anerkennungen hat es dem Entschlafenen nicht gefehlt. So war er Inhaber mehrerer Orden und Ehrenzeichen, von welchen das Ehrenritterkreuz der Württembergischen Krone zugleich den persönlichen Adel mit sich brachte; die Akademien der Wissenschaften zu Berlin und St. Petersburg ernannten ihn zum korrespondierenden Mitgliede, die Chemical Society zu London, sowie der Physikalische Verein zu Frankfurt a. M. zum Ehrenmitglied. Eine besondere Genugthuung gewährte ihm die 1882 erfolgte Verleihung der DAVY-Medaille durch die Royal Society zu London, denn diese Auszeichnung wurde ihm gleichzeitig mit MENDELEJEFF zu Teil, als

eine Anerkennung des selbständigen Anteils, den beide Forscher an der Schöpfung des periodischen Systems genommen haben.

Die Universität Tübingen wählte LOTHAR MEYER für das Studienjahr 1894/95 zum Rektor magnificus; kurz nach Ablauf seiner Amtsthätigkeit als solcher ereilte ihn der Tod.

LOTHAR MEYER war auch äufserlich eine hervorragende, stattliche Erscheinung; grofs und schlank, dabei aber kräftig und sehnig gebaut, mit scharf geschnittener Adlernase und klugen, energischen Zügen, die durch schöne dunkle Augen belebt und beim Sprechen oft durch ein Lächeln gemildert wurden. Frühzeitiges Ergrauen des voll getragenen Bartes liefs ihn namentlich in den früheren Jahren auf den flüchtigen Anblick hin älter erscheinen, als er wirklich war. Die Bewegungen dagegen und der Gang waren bis zum letzten Tage jugendlich elastisch und rasch; ohne sichtbare Ermüdung konnte er sich bis zuletzt noch anstrengender körperlicher Arbeit und grofsen Fufswanderungen unterziehen.

So kam sein plötzliches Ende um so unerwarteter. Am Nachmittage des 11. April hatte er noch einem scheidenden Kollegen das Geleite zum Bahnhof gegeben und sich sodann mit Gartenarbeit, seiner liebsten Erholung in freien Stunden, beschäftigt, als ihn um 5 Uhr Unwohlsein überfiel. Seine von ihm selbst herbeigerufenen Angehörigen fanden ihn zwar noch bei Bewufstsein, das ihn aber rasch verliefs und bis zu seinem um 11 Uhr Nachts erfolgenden Tode nicht mehr wiederkehrte. Schmerzlos und ohne jeden Todeskampf ist er hinübergeschlummert.

Unsere Wissenschaft beklagt in seinem Hingange den Verlust eines ihrer hervorragendsten Vertreter; wer LOTHAR MEYER im Leben näher gestanden, wird in ihm neben dem grofsen Gelehrten auch den edlen Menschen betrauern.

Tübingen, Pfingsten 1895.

KARL SEUBERT.

Zur Geschichte des periodischen Systems.

Von

Karl Seubert.

In der Geschichte des periodischen Systems begegnen wir, wie in jener so mancher anderer Entdeckungen und Erfindungen, der Erscheinung, dafs wir von dem jetzt erreichten Standpunkte zurückblickend die ersten Anfänge überraschend weit zurückverfolgen können und sie mit aller Deutlichkeit auch dort noch zu erkennen vermögen, wo sie von den Zeitgenossen übersehen oder zuweilen selbst mifsachtet wurden. So sehen wir heute in den Abhandlungen von Döbereiner, Pettenkofer, Dumas, Lenssen u. a. m. die Vorläufer des periodischen Systems, wir erkennen den grofsen Fortschritt, der in der 1864 von J. A. R. Newlands[1] durchgeführten Anordnung aller Elemente nach der Gröfse des Atomgewichtes liegt, und sind mit Recht darüber erstaunt, dafs die Ausführungen von Béguyer de Chancourtois, der schon 1862 und 1863 die Elemente nach der Gröfse ihres Atomgewichtes auf einer Schneckenlinie anordnete und den Satz: „Les propriétés des corps sont les propriétés des nombres" aussprach, selbst bei seinen Landsleuten nahezu dreifsig Jahre lang der Vergessenheit anheimfallen konnten.[2]

Alle diese Arbeiten aber haben, so sehr sie heutzutage unser Interesse in Anspruch nehmen, einen unmittelbaren und entscheidenden Anteil an der Schöpfung des periodischen Systems nicht genommen, vielmehr war dies den berühmten, 1870 und 1871 erschienenen Abhandlungen von Lothar Meyer[3] und von D. Mendelejeff[4] vorbehalten.

Es soll hier die Frage der Priorität, die angesichts der Sachlage, dafs beide Gelehrte unabhängig voneinander und mit nur

---

[1] *Chem. News* **10**, 59.

[2] Erst 1889 machte P. J. Hartog (*Nature* **41**, 186), 1891 Lecoq de Boisbaudran und A. de Lapparent (*Compt. rend.* **112**, 77) auf De Chancourtois' Abhandlungen wieder aufmerksam.

[3] *Lieb. Ann.* (Suppl.) **7**, 354.

[4] *Lieb. Ann.* (Suppl.) **8**, 133.

unvollständiger Kenntnis der gegenseitigen Arbeiten dem gleichen Ziele zustrebten und es gemeinschaftlich erreichten, sich besonders verwickelt gestaltet, nicht erörtert werden, um so mehr, als sich die Beteiligten selbst darüber ausgesprochen haben.[1] Doch möchte ich nicht unterlassen, Mitteilung von einem wieder aufgefundenen Schriftstück zu machen, das auf den Anteil, den LOTHAR MEYER an der Ausgestaltung des jetzigen periodischen Systems der Elemente genommen, ein helles Licht wirft. Es ist dies der von ihm herrührende Entwurf eines Systems der Elemente, niedergeschrieben längstens im Sommer 1868, also ein Jahr ehe MENDELEJEFFS erste Abhandlung über diesen Gegenstand erschien. Ich verdanke die Einsicht in das für die Geschichte des periodischen Systems wichtige Original Herrn Geh. Rat Prof. Dr. A. REMELÉ in Eberswalde, dem Nachfolger LOTHAR MEYERS auf dem Lehrstuhle der Chemie an der dortigen Forstakademie. Dasselbe, von LOTHAR MEYER selbst geschrieben, ist nachstehend in Inhalt und Anordnungsweise getreu wiedergegeben; auf der Rückseite findet sich, von Prof. REMELÉS Hand, die Bemerkung:

„Von LOTHAR MEYER selbst mir im Juli 1868 in Eberswalde übergeben. Sodann demselben bei Gelegenheit eines Vortrags über das periodische System, den er in der chem. Gesellschaft hielt, am 29. Mai 1893 in Berlin wieder vorgezeigt, wobei er sein Bedauern darüber äufserte, dafs er diese vollständigere Zusammenstellung (cf. Mod. Theorien, 1. Aufl., p. 137 u. 138, und Ber. **13**, p. 259) nicht eher, vor den Publikationen von MENDELEJEFF, der Öffentlichkeit übergeben hätte. AD. R.“

Wie das beigesetzte „§ 91“ zeigt, war die Zusammenstellung für eine neue Auflage der „Modernen Theorien“ gemacht; sie unterscheidet sich von der in § 91 der ersten Auflage (S. 137) aufgenommenen durch erheblich gröfsere Vollständigkeit, indem sie statt 28 Elementen nunmehr deren 52 enthält, statt 6 Vertikalreihen (Familien im heutigen Sinne) deren 15. Einige Elemente, so namentlich B und In fehlen noch, das zu ihnen gehörende Al steht vorläufig aufserhalb der Reihe (die ganze Gruppe ist, wie leicht ersichtlich, zwischen Spalte 7 und 8 einzuschieben); Vd steht mit dem damals noch geltenden Atomgewichte 137 an dem Platze, der dem Molybdän gehört.

---

[1] Vergl. hierzu: MENDELEJEFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4**, 348 u. **13**, 1796; LOTHAR MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 259 und 2043.

§ 91. **Entwurf eines Systems der Elemente**

1	2	3	4	5	6	7
		Al = 27.3	Al = 27.3[1]			
		$\frac{28.7}{2}$ = 14.3				
Cr = 52.6	Mn = 55.1	Fe = 56.0	Co = 58.7	Ni = 58.7	Cu = 63.5	Zn = 65.0
	49.2	48.3	47.3		44.4	46.9
	Ru = 104.3	Rh = 104.3	Pd = 106.0		Ag = 107.94	Cd = 111.9
	92.8 = 2·46.4	92.8 = 2·46.4	93 = 2·46.5		88.8 = 2·44.4	88.3 = 2·44.15
	Pt = 197.1	Jr = 197.1	Os = 199.0		Au = 196.7	Hg = 200.2

S. L. Gmelin *Handbuch*, 5. Aufl., **1**, 47 ff.; *Münch. gel. Anz.* (1850) **30**, 261, 45, 709; auch *Ann. Chem. Pharm.* **105**, 74 u. A.

Mendelejeff's Tafel von 1869.[2]

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.4	Jr = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118?		

[1] Im Original durchstrichen und durch darunter gesetzte Punkte wieder gültig gemacht.

[2] *Zeitschr. Chem.* (1869), 405.

on Lothar Meyer. Sommer 1868.

8	9	10	11	12	13	14	15
				Li = 7.03	Be = 9.3		
				16.02	14.7		
˙ = 12.00	N = 14.04	O = 16.00	Fl = 19.0	Na = 23.05	Mg = 24.0		
16.5	16.96	16.07	16.46	16.08	16.0		
= 28.5	P = 31.0	S = 32.07	Cl = 35.46	K = 39.13	Ca = 40.0	Ti = 48	Mo = 92
$\frac{9.1}{2}$ = 44.55	44.0	46.7	44.51	46.3	47.6	42	45
—	As = 75.0	Se = 78.8	Br = 79.97	Rb = 85.4	Sr = 87.6	Zr = 90	Vd = 137
$\frac{9.1}{2}$ = 44.55	45.6	49.5	46.8	47.6	49.5	47.6	47
ı = 117.6	Sb = 120.6	Te = 128.3	J = 126.8	Cs = 133.0	Ba = 137.1	Ta = 137.6	W = 184
.4 = 2·44.7	87.4 = 2·43.7			71 = 2·35.5			
b = 207.0	Bi = 208.0			? Tl = 204?			

Lothar Meyer scr.[1]

ı2; abgedruckt *Ann. Chem. Pharm.* (1858) **105**, 187; J. Dumas, *Compt. rend.* (1857)

Ein Vergleich dieser Tafel von 1868 nun mit der von 1869[2] läſst aufs deutlichste erkennen, daſs letztere, wie Lothar Meyer ja auch angiebt,[3] „aus einer Ergänzung[4] seiner früheren hervorgegangen, von der sie sich äuſserlich dadurch unterscheidet, daſs die aufeinander folgenden Atomgewichte nicht horizontal *neben*, sondern, wie bei Mendelejeff, vertikal *unter* einander gestellt sind.“ Letztere, übrigens recht unwesentliche und bald wieder verlassene, Abänderung hat wohl nicht wenig dazu beigetragen, daſs von mancher Seite die Mendelejeffsche Tafel als eigentliche Grundlage der Lothar Meyerschen angesehen wurde. Es wird wohl niemand, der die Tafel von Lothar Meyer aus dem Jahre 1868 mit der (zum Vergleich hier mit abgedruckten) Zusammenstellung von Mendelejeff von 1869 einerseits, und den Tafeln von Lothar Meyer von 1869 und von Mendelejeff von 1871 andererseits vergleicht, darüber im Zweifel sein können, daſs Lothar Meyer auch 1869 noch auf eigenem Boden steht und daſs wir auch ohne die Publikationen Mendelejeffs im Besitze unseres heutigen natürlichen Systems

---

[1] Von Prof. Remelé's Hand beigesetzt.

[2] *Lieb. Ann.* (Suppl. 1870) 7, 356; auch abgedruckt in *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 262.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 263.

[4] Es ist dies eben die Tafel von 1868, deren Erhaltung Lothar Meyer erst 1893 durch Remelé erfuhr.

wären, wogegen freilich auch nicht bestritten werden soll, dafs MENDELEJEFF sein Ziel auch ohne LOTHAR MEYER erreicht hätte; wahrscheinlich wäre in beiden Fällen jedoch der Gang der Entwickelung ein langsamerer gewesen, als bei der gemeinsamen Wettarbeit beider Forscher.

Der Anteil, den sich LOTHAR MEYER an der Entwickelung des periodischen Gesetzes zuschrieb,[1] „die Herstellung einer einzigen Reihe der Atomgewichte und die Erkenntnis der doppelten Periodizität derselben“ (der A- und B-Gruppen des heutigen Systems) geht aus der Vergleichung seiner Tafeln von 1864, 1868 und 1869 mit jener MENDELEJEFFS von 1869 als gerechtfertigt und urkundlich erwiesen hervor; mit vollem Rechte durfte LOTHAR MEYER schreiben[1]: „Auch ich hätte, als ich 1869 Herrn MENDELEJEFFS erste Abhandlung fand, ihm gern zugerufen: *Noli turbare circulos meos.*“

Der durch die pietätvolle Sorgfalt REMELÉS erhalten gebliebene Entwurf von 1868 sollte gelegentlich eines für „OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften“ geplanten Wiederabdrucks der auf das periodische System bezüglichen Abhandlungen LOTHAR MEYERS und MENDELEJEFFS mit veröffentlicht werden; der inzwischen erfolgte Hingang meines teuren Lehrers macht es mir jedoch zur Pflicht, auch an dieser Stelle den Fachgenossen den Nachweis zu erbringen, dafs dessen System auch vor 1869 schon mehr war, als „eine einfache Zusammenstellung von Gruppen analoger Elemente[2]“ und dafs „der gegenwärtige Standpunkt der Frage über Periodizität der Elemente“ Herrn LOTHAR MEYER doch auch in etwas verpflichtet ist.[3]

Heute hat sich wohl die Erwartung MENDELEJEFFS,[3] „das allgemeine Urteil werde zuletzt doch die Wahrheit ausfindig machen,“ im wesentlichen erfüllt und den schönsten Ausdruck für den Wahrspruch hat die Royal Society zu London gefunden, als sie 1882 die goldene DAVY-Medaille an LOTHAR MEYER und MENDELEJEFF gleichzeitig verlieh.

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 265.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **4**, 352.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 1803.

Tübingen, Pfingsten 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1895.

Über krystallisiertes Aluminiumchlorid.

Von

L. M. Dennis.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Im vorletzten Bande dieser Zeitschrift beschrieben der Verfasser und W. H. Magee[2] die Darstellung eines krystallisierten wasserhaltigen Cerochlorides, $CeCl_3.7H_2O$, welches durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine kalte konz. Lösung des Cerochlorides erhalten wurde.

Da die Darstellung der krystallisierten Chloride der Basen vom Typus R_2O_3 auf dem üblichen Wege der Verdunstung und Krystallisation nur schlechte Resultate ergiebt,[3] — die Salze sind meistens zerfliefslich und häufig von wechselnder Zusammensetzung — schien es wünschenswert, zu versuchen, ob die Methode, welche bei der Darstellung des Cerochlorides angewandt wurde, auch für die Darstellung der anderen Chloride desselben Typus brauchbar ist.

Die Lösung des Aluminiumchlorides wurde zuerst durch Lösung frisch gefällten Aluminiumhydroxydes in konz. Salzsäure dargestellt. Als später gefunden wurde, dafs krystallinisches Ferrichlorid nach dieser Methode nicht entsteht, also die Gegenwart von Eisen belanglos ist, wurde die Lösung durch Behandeln von unreinem, wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Wasser, Filtrieren durch Glaswolle und Versetzen mit konz. Salzsäure erhalten. Diese Lösung wurde dann in einer Drechselschen Waschflasche, die sich in einer Gefriermischung von Eis und Salz befand, mit trockener Salzsäure aus einem Norbladschen Entwickelungsapparat behandelt. Feine weifse Krystalle bildeten sich sofort an der Einleitungsstelle, und nachdem eine genügende Menge sich abgeschieden hatte, wurde das Produkt durch Dekantation mit konz. Salzsäure gewaschen, bis das

---

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Diese Zeitschr.* 7, 258.

[3] V. Hauer bestätigt (*Journ. prakt. Chem.* 80, 220), dafs nur selten und dann mit grofser Schwierigkeit Krystalle von $AlCl_3.6H_2O$ auf diesem Wege erhalten werden können.

aus dem ursprünglichen Aluminiumchlorid stammende Eisen entfernt war. Durch Absaugen wurde die Salzsäure möglichst entfernt und die Krystalle auf einer Thonplatte an der Luft stehen gelassen, bis der Salzsäuregeruch verschwunden war. Einzelne Proben wurden dann an der Luft auf gewogenem Uhrglas weiter getrocknet. In einem künstlich erwärmten Zimmer wird das Gewicht der Krystalle bald konstant, ist der Raum jedoch nicht geheizt und die äufsere Luft feucht, so nimmt die Substanz langsam Wasser auf. Im Winter wurde so das Gewicht des Chlorides in einem auf 20° erwärmten Zimmer nach 48 Stunden konstant.

Ein Teil des Salzes wurde nun analysiert:

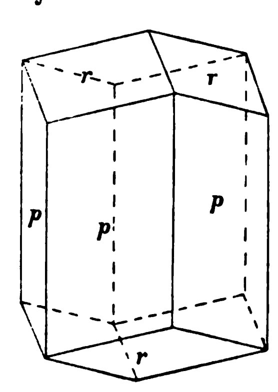
	Gefunden:	Ber. für $AlCl_3.6H_2O$:
Aluminium	11.28 %	11.22 %
Chlor	44.02 %	44.05 %
Wasser (aus Verlust)	44.70 %	44.73 %

Versuche, das Aluminiumchlorid durch Erhitzen in einem trockenen Chlorwasserstoffstrom wasserfrei zu erhalten, mifslangen, da das Krystallwasser auf das Chlorid unter Bildung eines basischen Salzes einwirkte. Über Schwefelsäure verliert das krystallinische Chlorid kein Wasser, aber, wie oben erwähnt, nimmt es an feuchter Luft Wasser auf.

Das Chlorid kann leicht erhalten werden, indem man konz. Salzsäure zu einer kalten konz. Lösung von Aluminiumchlorid fügt, doch sind die Krystalle bei dieser Darstellungsart sehr klein.

Prof. Dr. A. C. Gill, welcher die Liebenswürdigkeit hatte, die Substanz in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen, teilt folgendes mit:

Unter der Lupe erscheinen die Krystalle von hexagonalen Prismen zweiter Ordnung und von Rhomboederflächen begrenzt. Die Krystalle erreichen in einigen Fällen eine Länge von 3 oder 4 mm. Aber alle gröfseren Individuen sind derartig mit kleineren Krystallen bedeckt, dafs eine genaue Messung mit dem Goniometer nicht möglich ist. Eine annähernde Bestimmung ergab folgende Resultate:



$a : c = 1 : 0.5356$

$p : r = 62^\circ\ 54'$

$r : r = 54^\circ\ 12'$

$p = \infty P 2 \{11\bar{2}0\}$

$r = R, \varkappa \{10\bar{1}1\}$

Diese Zahlen fanden Bestätigung durch Messung kleiner Krystalle unter dem Mikroskop. Der ebene Winkel auf der Prismenfläche wurde gefunden zu 104° bis 108° 30′ (berechnet 107° 11′), der Winkel zwischen Vertikalaxe und Rhomboederfläche zu 121° bis 123° 30′ (berechnet 121° 44′). Die Interferenzfigur im konvergenten polarisierten Licht ist einaxig, negativ. Der Brechungsindex erscheint nicht sehr verschieden von dem des Canadabalsams, etwa 1.6. Die Doppelbrechung ist stark, $\omega - \varepsilon = 0.053$, nach Bestimmung aus den Interferenzfarben.

Cornell University, Ithaca. N. Y., April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1895.

Die Darstellung der Überchlorsäure und ihre Anwendung zur Bestimmung des Kaliums.

Von

D. ALBERT KREIDER.[1]

Der lange Zeit fühlbare Mangel an einer gefahrlosen, schnellen und ergiebigen Darstellungsweise der Überchlorsäure, die der immer wachsenden Bedeutung dieses Körpers in der Analyse entspräche, hat verschiedene Angaben veranlaſst, die sich aber gröſstenteils als unpraktisch erwiesen, einerseits wegen gleichzeitiger Bildung der höchst explosiven Chloroxyde, andererseits wegen der Schwierigkeit, das gewonnene Produkt von den durch die verwendeten Reagentien eingeführten Verunreinigungen zu befreien.

Zweifellos die beste der bisher veröffentlichten Methoden ist die von CASPARI,[2] obgleich auch diese noch übermäſsige Ansprüche an Zeit und Arbeit stellt, da das Produkt zur Entfernung des Kaliums und der Kieselfluorwasserstoffsäure zu wiederholten Malen in Bearbeitung genommen werden und hierbei verschiedentlich 24—48 Stunden stehen bleiben muſs, so daſs das Präparat frühestens nach 5—6 Tagen teilweise angestrengter Arbeit fertiggestellt sein kann. Die Hauptschwierigkeit bestand immer darin, das Kalium vollkommen aus der durch Erhitzen von Kaliumchlorat gewonnenen Überchlorsäure zu entfernen. Würde zur Herstellung des Perchlorats das Natriumchlorat[3] anstatt des Kaliumsalzes verwendet, so wäre die Entfernung der Basis ganz unwesentlich, zumal ihre Anwesenheit nur einen günstigen Einfluſs bei der Bestimmung von Kalium ausüben kann. Ist nun auch bekanntlich eine Trennung des Natriumperchlorats vom Natriumchlorid durch Umkrystallisieren aus wässeriger Lösung, wie beim Kaliumperchlorat, sowohl wegen der Hygroskopizität des Natriumperchlorats, als auch wegen der gleichen Löslichkeit beider Körper nicht angängig, so giebt doch die Unlöslichkeit des Natriumchlorids in starker Salzsäure ein Mittel an die

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, Hft. 3, S. 68.

[3] Das Natriumchlorat ist zwar nicht in jedem Laboratorium vorhanden, doch leicht im Handel erhältlich, und zwar fast, wenn nicht sogar gänzlich kaliumfrei.

Hand, mit Hilfe des säurefesten Gooch-Tiegels in einer einzigen Operation die Überchlorsäure in Freiheit zu setzen und zugleich den gröfsten Teil des Natriums zu entfernen. Auf dieser Grundlage wurde daher die folgende einfache Methode ausgearbeitet.

Eine passende Menge Natriumchlorat, ca. 100—300 g, wird in einer Glasretorte oder in einem Rundkolben geschmolzen und allmählich soweit erhitzt, dafs sich langsam Sauerstoff entwickelt.

Diese Temperatur wird beibehalten, bis die geschmolzene Masse vollständig fest wird, wodurch die vollkommene Umwandlung des Chlorats in Chlorid und Perchlorat angezeigt wird. Die Reaktion dauert etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Man kann auch, um das Ende der Zersetzung zu bestimmen, die Retorte mit einem Gasometer verbinden und die Erhitzung so lange fortsetzen, bis das nach der Gleichung $2NaClO_3 = NaCl + NaClO_4 + O_2$ berechnete Volumen Sauerstoff in Freiheit gesetzt ist.

Das so erhaltene Produkt wird aus der Retorte in eine geräumige Abdampfschale gespült und mit einer hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure behandelt, um das Natriumchlorat, dessen Menge bei vorsichtigem Erhitzen nur gering ist, vollständig zu reduzieren. Die ganze Masse wird auf dem Wasserbade oder schneller mit einiger Vorsicht auf offener Flamme, zuletzt unter starkem Rühren zur Trockne gebracht. Unterläfst man das Rühren, so wird das Perchlorat unter Zurückhalten eines Teils des Wassers ganz fest und kann dann nicht aus der Schale entfernt werden, ohne nochmals aufgelöst und wieder eingeengt zu sein.

Der Rückstand wird im Porzellanmörser zerrieben, dann mit einem Überschufs von möglichst konzentrierter Salzsäure behandelt, am besten in einem hohen Becherglase, da aus diesem wegen der geringen Oberfläche die Säure nicht so leicht entweicht und die klare Lösung sich leicht von dem ungelösten Natriumchlorid dekantieren läfst. Ist das Salz durch kräftiges Umrühren, während einer Minute etwa, in ein feines Pulver verwandelt, so macht die Chlorwasserstoffsäure die Überchlorsäure frei und das gebildete Natriumchlorid setzt sich innerhalb einiger Minuten ab. Die über dem Niederschlag stehende klare Lösung enthält die Überchlorsäure nebst dem Überschufs von Chlorwasserstoffsäure.

Die klare Lösung wird auf einem Gooch-Filter[1] abgesaugt, der

---

[1] Bisweilen ist ein Platinkonus des gröfseren Inhaltes und der gröfseren Saugfläche wegen vorzuziehen.

Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, schliefslich auf das Filter gebracht und mit wenig Chlorwasserstoffsäure nachgewaschen.[1] Dieser Rückstand enthält nur unbeträchtliche Mengen von Perchlorat, wie man durch Erhitzen, um die freie Säure zu vertreiben, Pulvern und Übergiefsen mit 97%igem Alkohol, der das Natriumperchlorat auflöst, das Natriumchlorid jedoch nur sehr wenig angreift, nachweisen kann.

Das Filtrat, das die Überchlorsäure mit dem Überschufs an Chlorwasserstoffsäure und der geringen Menge Natriumchlorid enthält, wird auf dem Wasserbade eingedampft, bis sämtliche Chlorwasserstoffsäure vertrieben ist und die schweren weifsen Dämpfe der Überchlorsäure auftreten. Hiermit ist die Überchlorsäure für die Bestimmung des Kaliums fertiggestellt. — Augenscheinlich ist dieselbe noch nicht chemisch rein, weil das Chlornatrium nicht vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure ist. Prüft man einen Teil des Präparates mit Silbernitrat, so findet man, dafs das Natrium, sowie auch andere etwa durch das Filter durchgegangene Basen vollkommen in Perchlorate übergeführt sind. Enthielt das Ausgangsprodukt kein Kalium und war die Überchlorsäure beim Abdampfen vor dem Zutritt von Ammoniakdämpfen geschützt, so ist der beim Verdampfen eines Teils der Überchlorsäure etwa zurückbleibende Rückstand in 97%igem Alkohol leicht und vollkommen löslich, so dafs seine Gegenwart ganz unschädlich ist. Ein Kubikcentimeter einer nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen Säure gab beim Verdampfen nur einen Rückstand von nur 0.036 g, der vollkommen in 97%igem Alkohol löslich war.

Casparis Säure gab bei gleicher Behandlung in einem Falle einen Rückstand von 0.024 g, in einem anderen von 0.047 g. — Wünscht man jedoch eine ganz reine Säure zu haben, so kann man sie durch Destillation des gewöhnlichen Produktes unter vermindertem Druck gewinnen, und zwar, wie Caspari gezeigt hat, ohne grofsen Verlust, wenn man dafür Sorge trägt, dafs die Erwärmung nach der Verdampfung im Destillierkolben reguliert wird.

---

[1] Kann das Filter nicht die ganze Menge des Natriumchlorids fassen, so beseitigt man den schon auf dem Filter befindlichen Teil nach dem Auswaschen durch HCl mit Wasser oder auf eine andere Weise; man hüte sich jedoch, das Filter zu beschädigen, das nun den Rest der Substanz aufnehmen kann. Hat man zum Fortspülen des NaCl Wasser benutzt, so ist es natürlich vorteilhaft, das Filter, bevor man die neue Substanz auf dasselbe bringt, mit starker Chlorwasserstoffsäure anzufeuchten.

Eine Modifikation der beschriebenen Methode mufs notwendigerweise dann eintreten, wenn das Natriumchlorat als Verunreinigung Kalium enthielt, oder wenn letzteres aus dem Schmelzgefäfs in das Salz hineingekommen ist. Unter diesen Umständen würde die Chlorwasserstoffsäure nicht genügen, das Kalium zu entfernen, da eine Spur desselben mit dem Natrium in die Überchlorsäure gelangen kann, die dann beim Verdampfen einen in 97 %igen Alkohol unlöslichen Rückstand ergeben würde. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde das Gemenge von Natriumperchlorat und Natriumchlorid, nachdem es zur Zerstörung von etwa vorhandenem Natriumchlorat mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war, fein pulverisiert und mit 97 %igen Alkohol digeriert, der das Natriumperchlorat auflöst, das Natriumchlorid jedoch sowie die Kalisalze ungelöst zurückläfst. War der Alkohol vollständig gesättigt, was durch Umrühren beschleunigt wurde, so fand man nach dem Filtrieren und Abdampfen, dafs im Durchschnitt 0.2 g Natriumperchlorat in jedem Kubikcentimeter Alkohol gelöst war und dafs das so erhaltene Produkt verhältnismäfsig wenig Chlorid enthielt. Wenn jedoch der gröfste Teil des Perchlorats schon durch den Alkohol extrahiert war, so schien eine gröfsere Menge der Chloride aufgelöst zu werden. Diese Behandlungsweise mit Alkohol wurde so lange fortgesetzt, bis beim Verdampfen eines kleinen Teils des letzten Filtrates nur ein geringer Rückstand verblieb. Die alkoholische Lösung des Perchlorats wurde dann aus einem grofsen Kolben destilliert, bis dasselbe auszukrystallisieren begann. Nunmehr wurde die Flamme entfernt, und der Kolbeninhalt schnell in eine Abdampfschale entleert. Zum Herausspülen des im Kolben verbliebenen Salzes wurde ebenfalls Alkohol benutzt.[1] Der Schaleninhalt wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit starker Chlorwasserstoffsäure behandelt, um die Perchlorsäure in Freiheit zu setzen.

Ein Kubikcentimeter der so dargestellten Perchlorsäure gab beim Verdampfen einen Rückstand von 0.0369 g in einem Falle, in einem anderen von 0.0307 g, welcher vollkommen in 97 %igen Alkohol löslich war. Diese alkoholische Lösung des Rückstandes wurde erhitzt und das Chlor durch Silbernitrat bestimmt. Hieraus wurde das Äqui-

[1] Unterbricht man die Destillation zu dem angegebenen Zeitpunkt, so enthält das Destillat die Hauptmasse des angewandten Alkohols, aber in etwas konzentrierterer als 97 %iger Lösung, so dafs man ihn nur auf 97 % zu verdünnen braucht, um ihn wieder bei einer späteren Darstellung zu denselben Zwecken zu verwenden.

valent an Überchlorsäure in Form ihrer Salze zu 0.0305 berechnet. Um die Menge der freien Überchlorsäure zu bestimmen, wurde dieselbe mit Natriumkarbonat neutralisiert, die Lösung verdampft und das so gewonnene Natriumperchlorat bis zur vollständigen Zersetzung im Kohlensäurestrom erhitzt. Der freie Sauerstoff wurde über Kalilauge aufgefangen und nach einem später zu publizierenden Verfahren, bei Gegenwart von Stickoxyd mit Jodwasserstoffsäure zusammengebracht. Das hierbei freiwerdende Jod wurde mit Normalarseniklösung titriert und die dem gefundenen Sauerstoff entsprechende Menge freier Perchlorsäure nach Abzug der Säure, die sich im Verdampfungsrückstand an Basen gebunden vorfand, daraus zu 0.9831 g pro Kubikcentimeter berechnet.

Der ganze Prozefs, sogar wenn die Trennung mit Alkohol notwendig ist, nimmt keinesfalls mehr als zwei Tage in Anspruch und während des gröfseren Teils dieser Zeit geht die Arbeit ohne Beaufsichtigung fort.

Bei der Anwendung der so gewonnenen Überchlorsäure zur Bestimmung von Kalium nach der von Caspari[1] angegebenen Methode wurden sehr befriedigende Resultate erlangt.

Die Methode ist kurz folgende.

Die Substanz, die frei von Schwefelsäure sein mufs, wird eingedampft, um freie Chlorwasserstoffsäure zu verjagen, sodann in 20 ccm heifsen Wassers aufgelöst und mit mindestens der $1^1/_2$ fachen Menge der auf die Basis berechneten Überchlorsäure versetzt. Alsdann wird unter Umrühren zur Sirupskonsistenz verdampft, wieder mit heifsem Wasser aufgenommen und abermals unter stetem Umrühren so lange erhitzt, bis alle Chlorwasserstoffsäure vertrieben ist und Dämpfe von $HClO_4$ auftreten.

Die sich verflüchtigende Überchlorsäure wird von Zeit zu Zeit wieder ersetzt. Die erkaltete Masse wird sodann mit ca. 20 ccm eines Waschalkohols — $97\,^0/_0$iger Alkohol mit 0.2 Gewichtsprozenten Überchlorsäure — unter starkem Umrühren versetzt, jedoch mufs man sich hüten, die Krystalle des Kaliumperchlorats in ein allzu feines Pulver zu verwandeln. Nach dem Absetzen wird der Alkohol auf ein Asbestfilter dekantiert, der Rückstand noch einmal mit dem Waschalkohol behandelt, wieder absetzen gelassen und dekantiert. Das zurückbleibende Salz wird durch gelindes Erhitzen von Alkohol befreit, in 10 ccm heifsen Wassers, dem etwas Perchlorsäure zuge-

[1] A. a. O.

setzt ist, aufgelöst und noch einmal unter Umrühren verdampft, bis Dämpfe von Uberchlorsäure erscheinen. Hierauf wird es mit 1 ccm Waschalkohols gewaschen, mit Hlife einer Gummifahne, um einen Überschufs von Alkohol zu vermeiden, auf das Asbestfilter gebracht und endlich mit reinem Alkohol übergossen — das ganze Auswaschen erfordert etwa 50—70 ccm Alkohol. Es wird dann bei 130° getrocknet und gewogen.

Es ist vorteilhaft, an Stelle des von Caspari benutzten abgesprengten Vorstofses zum Absaugen einen Goochtiegel zu verwenden.

Der zur Verwendung gelangende Asbest soll einen dichten, festen Filz bilden, da das Kaliumperchlorat zum Teil unvermeidlich durch das Umrühren in ein so feines Pulver verwandelt wird, dafs es Neigung zeigt, beim Filtrieren unter Druck durchzulaufen.[1]

Eine Anzahl Bestimmungen, die mit reinen Kalisalzen, bei Abwesenheit nicht flüchtiger Säuren, gemacht wurden, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Angewendetes KCl g	Volum des Filtrates ccm	Gefunden $KClO_4$ g	Fehler von $KClO_4$ g	Fehler von KCl g	Fehler von K_2O g
0.1000	54	0.1851	0.0008	0.0004	0.0003
0.1000	58	0.1854	0.0005	0.0002	0.0002
0.1000	51	0.1859	0.0000	0.0000	0.0000
0.1000	50	0.1854	0.0005	0.0002	0.0002
0.1000	48	0.1859	0.0000	0.0000	0.0000
0.1000	52	0.1854	0.0005	0.0002	0.0002

Beträchtliche Schwierigkeiten hingegen machte es, gleich befriedigende Bestimmungen von Kalium, das an Schwefel- oder Phosphorsäure gebunden war, zu erhalten. Wie Caspari gefunden hat, mufs vor dem Zusatz der Überchlorsäure die Schwefelsäure zuerst als Baryumsulfat entfernt werden, und zwar mufs dies in stark saurer Lösung geschehen, da sonst ein Teil des Kaliums mit dem Baryumsulfat zu Boden gerissen wird und sich nicht wieder aus dem Niederschlag entfernen läfst.

Phosphorsäure braucht nicht vorher entfernt zu werden; aber um eine nahezu vollständige Trennung des Kaliums von dieser Säure

[1] Für die unten aufgeführten Bestimmungen wurde ein besonderes Filtrum aus einer ausgezeichneten Qualität Asbest verwendet, welches die feinsten Teilchen des Perchlorats ausgezeichnet zurückhielt.

zu erreichen, thut man gut, das Kaliumperchlorat mit einem Überschufs von Perchlorsäure stehen zu lassen, bevor man es mit Alkohol behandelt. Werden diese Bedingungen genau eingehalten, so erhält man, wie die folgende Tabelle zeigt, ziemlich richtige Resultate.

Angewendete Verbindung	Vol. des Filtrats	Gefunden $KClO_4$	Fehler von $KClO_4$	Fehler von KCl	Fehler von K_2O
g	ccm	g	g	g	g
$KCl = 0.1000$	—	—	—	—	—
$CaCO_3 = 0.13$	50	0.1887	+0.0028	+0.0014	+0.0009 [1]
$MgSO_4 = 0.13$	82	0.1875	+0.0016	+0.0008	+0.0005 [1]
$Fe_2Cl_6 = 0.05$	80	0.1861	+0.0002	+0.0001	+0.0001 [2]
$Al_2(SO_4)_3 = 0.05$	80	0.1843	−0.0016	−0.0008	−0.0005 [2]
$MnO_2 = 0.05$	92	0.1839	−0.0020	−0.0010	−0.0006 [2]
$HNa_2PO_4.12\,aq. = 0.40$	60	0.1854	−0.0005	−0.0002	−0.0002 [2]

Bei den letzten drei Versuchen der vorstehenden Tabelle wurde dreimal so viel Überchlorsäure angewendet als zur Sättigung der vorhandenen Basen notwendig war, und die später beim Kalium gefundene Phosphorsäure konnte gewichtsanalytisch nicht festgestellt werden, obgleich eine gänzliche Entfernung derselben aus dem Kaliumperchlorat nicht gelang.

Für die freundlichen Anweisungen und den schätzenswerten Rat während der vorliegenden Untersuchung spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor F. A. Gooch meinen wärmsten Dank aus.

[1] Der Rückstand gab bei der Prüfung deutliche Reaktion auf Phosphorsäure.

[2] Nur Spuren von Phosphorsäure wurden im Rückstand gefunden.

Kent chemical Laboratory of Yale College, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Mai 1895.

Die Bestimmung der Halogene in Gemischen ihrer Silbersalze.

Von

F. A. GOOCH und CHARLOTTE FAIRBANKS.[1]

Die bekannten Methoden zur Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander in ihren Silbersalzen beruhen entweder auf der Reduktion derselben zu metallischem Silber oder auf ihrer Überführung in eine einzige Halogensilberverbindung. Typisch hierfür sind die bekannten, aber durchaus nicht vollkommenen Methoden zur Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander durch Reduktion ihrer Silbersalze zu Metall mittels Wasserstoff bei hoher Temperatur oder durch die Überführung in Silberchlorid im Chlorstrome. Wohl die besten Methoden sind: die elektrolytische von KINNICUT[2] zur Reduktion der geschmolzenen Chloride und Bromide, die von WHITFIELD,[3] der die Lösung der Silbersalze in Kaliumcyanid der Elektrolyse unterwirft, und die von MAXWELL-LYTE,[4] nach der die in Cyankalium gelösten Silbersalze zur Fällung des Silbers mit Kaliumjodid und Schwefelsäure versetzt werden. Jedoch auch diese Methoden sind nicht ganz einwandsfrei. So ist es fast unmöglich, eine schnelle und vollständige Auflösung der trockenen Silbersalze in Kaliumcyanid, wie sie die Bestimmungen von WHITFIELD und MAXWELL-LYTE erfordern, zu erzielen, ohne sie inzwischen auszuwaschen und mit Salpetersäure zu behandeln. Bei der Methode von KINNICUT, die nur zur Bestimmung von Chlor- und Bromsilber angewandt wird, ist es fast unmöglich, die Schwefelsäure aus dem schwammigen, abgeschiedenen Silber hinreichend schnell zu entfernen.

Wir haben viele Versuche angestellt, die Analyse der gemischten Silbersalze zu vereinfachen.

Erhitzen mit Quecksilbercyanid nach der von SCHMIDT[5] für

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 4, 22.

[3] *Amer. Chem. Journ.* 8, 241.

[4] *Chem. News* 49, 3.

[5] *Ber. deutsch. chem. Gesell.* 27, 225.

Sulfide vorgeschlagenen Methode, Behandlung mit ammoniakalischer oder salzsaurer Kupferchlorürlösung, Einwirkung von Kaliumferrooxalat (EDERS Reagenz),[1] Behandlung mit Chromchlorür oder mit essigsaurem Chromoxydul, Mischen mit Magnesiumpulver und verdünnter Säure: alle diese und manche andere Versuche mit starken Reduktionsmitteln haben keine analytischen Resultate ergeben, die mit denen der schon bekannten Methoden konkurrieren könnten. Schwefelwasserstoff, trocken oder feucht, und Ammoniumsulfid wirken verschieden stark auf die Silberhalogenverbindungen: das Chlorid wird sehr leicht, das Bromid weniger stark und endlich das Jodid nur sehr schwierig umgesetzt — wie ja auch nach den bekannten thermischen Werten zu erwarten war. Ein Strom von Schwefelwasserstoff, mit Schwefelammoniumdampf beladen, bewirkt die vollkommene Umwandlung des Silberchlorids in Silbersulfid bei einer Temperatur von unter 200° C., hingegen ist es uns nicht gelungen, auf demselben Wege eine vollständige Umwandlung des Bromides in das Sulfid, auch nicht bei viel höheren Temperaturen zu erreichen, und das Jodid widersteht einer Umwandlung noch hartnäckiger.

Ebensowenig konnten wir das Chlorid allein in das Sulfid überführen, ohne dabei das Bromid und Jodid anzugreifen. Bei unseren Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung des Silbers dagegen haben wir eine vorteilhafte Modifikation der schon bekannten Methoden gefunden, die einerseits die Behandlung der geschmolzenen Salze vereinfacht, andererseits auch ihre Anwendung bei jodhaltigen Gemischen gestattet. Bei KINNICUTS Verfahren liegt die Schwierigkeit zuerst darin, dafs das Papier, auf dem die Silbersalze gesammelt und ausgewaschen sind, nicht ohne Beeinträchtigung ihrer Leitfähigkeit zerstört werden kann, sodann an der Hartnäckigkeit, mit der das schwammige Silber die Schwefelsäure beim Auswaschen zurückhält und endlich bei Anwesenheit eines Chlorids in der Neigung des freien Chlors, die Elektroden anzugreifen.

Über den ersten Punkt braucht nichts bemerkt zu werden. Die Schwierigkeit ist einleuchtend und wohl bekannt. — In betreff der zweiten Fehlerquelle, haben unsere Erfahrungen gelehrt, dafs ein schnelles Auswaschen nicht genügt, die von dem reduzierten Silber eingeschlossene Schwefelsäure zu entfernen, sogar dann, wenn aufserordentlich grofse Mengen von Waschwasser angewendet werden, dafs hingegen eine geraume Zeit erforderlich ist, damit die Säure aus

[1] *Ber. deutsch. chem. Gesell.* **13**, 500.

dem Silber in das Waschwasser diffundiert. In verschiedenen Fällen haben wir Fehler von 1 bis 6 oder 7 mg gefunden, die von dem Einschlufs von Säure in Rückständen, die reichlich aber schnell gewaschen waren, herrührten. Sogar nach dem Glühen konnte aus solchem Silber durch heifses Wasser noch Schwefelsäure ausgezogen und durch Baryumchlorid nachgewiesen werden.

Folgendes sind die Resultate einiger Versuche zum Nachweis des Einflusses, der bei der Elektrolyse in Freiheit gesetzten Halogene.

Elektrolyt: 15 ccm H_2SO_4 von 15 % mit der genannten Substanz	Stromstärke in Ampères	Zeit in Stunden	Gewichtsveränderung des benutzten Tiegels g	Gewichtsveränderung der Elektrode g	Verbindung des Tiegels mit der
1.7 g KJ	0.46—0.25	24	0.0000	0.0000	Kathode
1 g KB	0.50—0.18	35	0.0000	0.0000	„
1 g KCl	0.48—0.18	26	−0.0008	−0.0001	„
0.5 g HCl	—	—	−0.0009[1]	0.0000	„
0.5 g HCl	0.3	48	−0.0004	+0.0004	Anode

Aus diesen Resultaten folgt, dafs das Platin unter der Einwirkung des Chlors in wahrnehmbarer Menge aufgelöst wird, während weder Brom noch Jod, obgleich ziemlich reichlich in Freiheit gesetzt, unter den gewählten Versuchsbedingungen auf das Metall einen merklichen Einflufs ausüben. Überdies hängt die Löslichkeit des Platins offenbar hauptsächlich von der Gröfse der Elektrodenoberfläche und nicht von der elektrischen Polarisation ab. Das aufgelöste Metall wurde durch die Wirkung des Stromes nur in dem Versuch wieder abgeschieden, bei dem durch Stromwechsel die Anodenfläche vergröfsert, demgemäfs die Kathodenfläche verkleinert und dadurch die Stromdichte an letzterer erhöht war.

Es ist ohne weiteres klar, dafs unter den gewöhnlichen Bedingungen der Elektrolyse der lösende Einflufs des Chlors auf das Platin natürlich einen Gewichtsverlust des Silbers ergeben mufs.

Wir haben uns bemüht, diese Fehlerquellen in der Elektrolyse der geschmolzenen Silbersalze zu vermeiden. Die Gefahr eines Wechsels in der Zusammensetzung der Salze während der Vorbereitung für das Wägen vermeiden wir dadurch, dafs wir sie im Siebtiegel auf Asbest anstatt auf Papier sammeln; um aber die

[1] Die Lösung wurde auf Platin geprüft und dasselbe auch nachgewiesen.

vollkommene Leitungsfähigkeit durch die ganze Masse der getrockneten und gewogenen Silbersalze zu sichern, legten wir eine durchlöcherte Platinscheibe auf das hergerichtete Asbestfilter. So wurde ein vollkommener Kontakt erreicht, wohingegen die Geschwindigkeit des Filtrierens etwas herabgemindert wurde. Dies Platinblech verhindert ferner das Aufrühren des Asbestfilters durch das bei der Elektrolyse an den Wänden des Tiegels entwickelte Gas.[1]

Sind die Silbersalze gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, so setzt man den Tiegel samt Untersatz auf einen Ambos und schmilzt das Gemisch vorsichtig durch eine kleine Gebläseflamme von oben. Der Ambos hält den Tiegel kühl und verhindert dadurch, daſs der Asbest sich mit den geschmolzenen Silbersalzen vollsaugt, was bei dem auf die Reduktion folgenden Auswaschen störend wäre.

Ein aus einem passenden Gummischlauch geschnittener Gummireifen stellt die Verbindung zwischen Tiegel und Untersatz her und bildet so die wasserdichte Elektrolysierzelle. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der Gummistreifen und der Untersatz entfernt, der Tiegel auf die Saugpumpe gesetzt, die Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand in gewöhnlicher Weise ausgewaschen.

Es ist einleuchtend, daſs die Schwierigkeit, das reduzierte Silber durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreien zu müssen, vermieden würde, wenn es möglich wäre, die Schwefelsäure durch einen Elektrolyten zu ersetzen, der, wenn auch nicht durch Auswaschen, so doch durch gelindes Erhitzen zu vertreiben ist, ohne daſs er dabei das Silber angreift; besitzt dieser Elektrolyt zudem noch die Eigenschaft, das freiwerdende Chlor sofort zu absorbieren, so ist damit auch die Gefahr vermieden, daſs Platin aufgelöst wird. Wir haben gefunden, daſs ein 25%iger Alkohol, mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Oxalsäure vermischt, als Elektrolyt alle diese Anforderungen bei der Elektrolyse von Chlor- und Bromsilber nebeneinander erfüllt. Die Lösung besitzt genügende Leitungsfähigkeit und absorbiert das freiwerdende Chlor in so ausgiebiger Weise, daſs keine, gewichtsanalytisch festzustellende, Auflösung von Platin statt-

[1] Dieser Vorschlag ist von Puckner (*Journ. Amer. Chem. Soc.* [1893], 710) gemacht worden, um bei der gewöhnlichen Filtration den Asbest niederzuhalten, und er ist zweifellos von Wert, wenn ein geeigneter Asbest nicht vorhanden ist. Ein guter, sorgfältig zubereiteter Asbest jedoch, der auf einer, möglichst oft durchlochten Filterplatte liegt, zeigt indessen gar keine Neigung, während der Filtration, so lange die Saugpumpe in Thätigkeit ist, in die Höhe zu gehen.

findet und in dem metallischen Silber verbleibt nach dem Trocknen nur etwas Oxalsäure, die bei gelinder Wärme, ohne das Metall anzugreifen vertrieben werden kann.

Bei den Versuchen zur Prüfung dieser Methode, deren Ergebnisse unten folgen, wurden bekannte Silbermengen als Chlorid und Bromid gefällt, gesammelt, gewaschen, bei 150° C. getrocknet und in dem Filtriertiegel, der wie gewöhnlich mit Asbest ausgefüttert war, das diesmal ein Platinsieb bedeckte, gewogen. Der Untersatz wurde aufgesetzt, der Tiegel auf einen Ambos gestellt und das Salz mit einer Stichflamme in beschriebener Weise geschmolzen. Hierauf wurde der Gummiring befestigt, der Tiegel nahezu mit der 10%igen Oxalsäurelösung in 25%igem Alkohol gefüllt und dann der Strom in der gewöhnlichen Weise durchgeschickt, wobei der Tiegel als negative Elektrode diente. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde Ring und Untersatz entfernt, der Tiegel auf die Saugpumpe gesetzt und nun die Filtration der Flüssigkeit und das Auswaschen des Rückstandes in gewohnter Weise vorgenommen. Endlich wurde der Tiegel mit Untersatz bis zur sehr schwachen Rotglut erhitzt und gewogen. Die ganze Operation wurde wiederholt, bis das konstante Gewicht des Rückstandes zeigte, daſs die Reduktion vollendet war.

Angewandtes AgCl g	Angewandtes AgBr g	Berechnetes Ag g	Gefundenes Ag g	Fehler g
1.0608	—	0.7985	0.7990	+0.0005
1.4380	—	1.0823	1.0823	0.0000
0.9998	—	0.7525	0.7522	−0.0003
—	0.9959	0.5721	0.5723	+0.0002
—	0.9979	0.5731	0.5732	+0.0001
1.0044	0.4988	1.0426	1.0422	−0.0004
0.4933	0.4966	0.6559	0.6568	+0.0009

Die Methode ist einfach und, wie die Resultate zeigen, genau. Die Stromstärke schwankte von 0.5—0.25 Ampères und gewöhnlich wurde der Prozeſs über Nacht ausgeführt, obgleich die Reduktion der Silbermengen, die wir bestimmten, meistens schon in 6 oder 7 Stunden beendigt war.

Leider ist diese Methode, die sich für Gemenge von Brom- und Chlorsilber so gut bewährt hat, für Silberjodid und für Mischungen, die das Jodid enthalten, nicht anwendbar. Der Versuch zeigte, dafs das bei der Elektrolyse frei gemachte Jod sich auf dem schwammigen Silber festsetzte und immer wieder in wechselnden Mengen Silberjodid bildete.

Als das Resultat vieler Versuche, das freie Jod zu zerstören, ohne dabei einen sonst schädlichen Körper in die Lösung zu bringen, stellten wir schliefslich eine Lösung her, indem wir 2 Vol. gewöhnlicher Essigsäure (40 $^0/_0$ig) mit Ammoniak neutralisierten und 1 Vol. Ammoniak, 1 Vol. Aldehyd (75 $^0/_0$ig) und 1 Vol. Alkohol hinzufügten. Diese Lösung war im ganzen recht brauchbar; beim weiteren Vorschreiten der Reduktion kam es jedoch häufig vor, dafs sich an der Anode weifses Ammoniumjodat ausschied und dadurch der Widerstand in der Elektrolyse zu sehr erhöht wurde. Diese Abscheidung kann jedoch leicht durch Eintauchen der Elektrode in heifses Wasser entfernt werden. Ist die Lösung so erschöpft, dafs sich freies Jod abzuscheiden beginnt, so wird sie sorgfältig dekantiert und durch eine neue ersetzt. Bevor in diesem Falle die ganze Operation beendigt wird, mufs die abdekantierte Flüssigkeit und die von der Elektrode abgelöste Lauge noch einmal durch den Tiegel filtriert und der Rückstand noch einige Zeit der Einwirkung des Stromes unterworfen werden, damit man sicher ist, dafs losgelöste Silberpartikel oder Teile des Silbersalzes nicht gänzlich verloren gehen. Die Notwendigkeit, diesen Prozess zeitweilig zu beaufsichtigen, macht es wünschenswert, ihn nicht über Nacht fortgehen zu lassen. In einigen Fällen wo die Elektrolyse unbeaufsichtigt fortging, beobachteten wir die Bildung einer gummiartigen, kohlenstoffhaltigen Masse, die nur durch Erhitzen entfernt werden konnte, wodurch das in Berührung mit dem reduzierten Silber befindliche Platin gefährdet wurde.

Viele der folgenden Bestimmungen waren innerhalb 7 Stunden bei einer Stromstärke von nicht über 0.5 Ampères vollendet.

Angewandtes AgCl g	Angewandtes AgBr g	Angewandtes AgJ g	Berechnetes Ag g	Gefundenes Ag g	Fehler g
0.4779	—	—	0.3596	0.3591	−0.0005
0.6096	—	—	0.4588	0.4591	+0.0003
0.6774	—	—	0.5098	0.5099	+0.0001
—	0.9969	—	0.5727	0.5726	−0.0001
—	1.3703	—	0.7872	0.7875	+0.0003
—	—	1.0613	0.4878	0.4877	−0.0001
—	—	1.0621	0.4882	0.4875	−0.0007
—	—	1.0140	0.4661	0.4662	+0.0001
—	—	1.2012	0.5521	0.5530	+0.0009
—	—	1.5031	0.6910	0.6914	+0.0004
0.5035	0.4984	—	0.6653	0.6653	0.0000
1.0020	0.9998	—	1.3285	1.3283	−0.0002
0.4939	—	0.6561	0.6734	0.6733	−0.0001
—	0.5000	0.5301	0.5310	0.5316	+0.0006

Diese Resultate zeigen, dafs die angewandte Methode eine Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers allein, sowie in Gemengen gestattet. Handelt es sich nur um die Bestimmung von Chlor- und Bromsilber, so geben wir der Reduktion in alkoholischer Oxalsäure, als der einfacheren Operation, den Vorzug. Dies letztere Verfahren haben wir auch mit Vorteil in vielen Fällen zur Verarbeitung des Silbers aus den Rückständen angewandt.

Kent chemical Laboratory of Yale College, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1895.

Die Fällung und gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Von

F. A. Gooch und J. K. Phelps.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Die genaueste der bisher bekannten Kohlensäurebestimmungen in festen Karbonaten, die darauf beruht, daſs durch eine stärkere Säure das Kohlendioxyd freigemacht und dann in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert wird, erfordert, um gute Resultate zu liefern, die genauste Befolgung aller Vorsichtsmaſsregeln, viel Zeit und groſse Aufmerksamkeit. In der im folgenden beschriebenen Methode haben wir versucht, ohne diesen groſsen Aufwand an Zeit und Mühe, die gleiche Genauigkeit zu erlangen. Der Gang der Bestimmung ist folgender: Das durch eine Säure aus dem Karbonat ausgetriebene Kohlendioxyd wird von Baryumhydroxyd in einem besonders konstruierten Apparat schnell absorbiert, das ausgefällte Baryumkarbonat wird, durch eine Xylolschicht geschützt, filtriert, ausgewaschen, mit Chlorwasserstoffsäure vom Filter heruntergelöst, dann als Sulfat gefällt, gewogen und aus dem Gewicht des Baryumsulfats das Gewicht der Kohlensäure berechnet.

Der Apparat, den wir verwandten, besteht, wie die Figur zeigt, aus einem Kolben zur Entwickelung der Kohlensäure, der dicht mit einer Vorlage verbunden ist, in welcher das Gas bis zur vollkommenen Absorption zurückgehalten wird. Er ähnelt dem Apparat, den wir für die Absorption des Ammoniaks[2] in Chlorwasserstoffsäure konstruiert haben, ist aber etwas abgeändert, um die Gefahr des Entweichens von Kohlensäure durch den Gummiballon zu vermeiden, eine Fehlerquelle, die erwiesenermaſsen um so gröſser wird, je gröſser die Gasmenge ist.

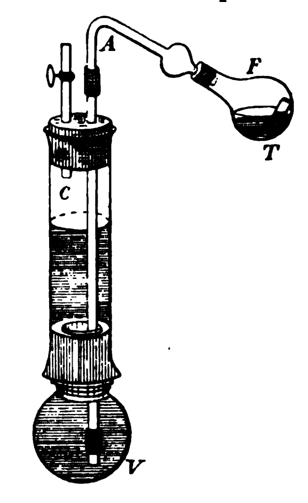
Die Entwickelungsflasche (*F*) hat einen Inhalt von ca. 50 ccm und ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Rohr (*A*)

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim.

[2] *Amer. Chem. Journ.* 1, 450.

geht, dessen lichte Weite (ca. 0.7 cm) hinreichend grofs ist, die Bildung von Wassertropfen zu verhindern, und das oberhalb des Stopfens zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist. Der Absorptionscylinder besteht aus einem weiten Glasrohr (*C*), das beiderseits mit Gummistopfen verschlossen ist. Der untere ist längs durchbohrt von einem kurzen Glasrohr von ca. 1.5 cm lichter Weite, an dem ein kleiner Gummiballon befestigt ist. Cylinder und Ballon zusammen fassen circa 100 ccm.

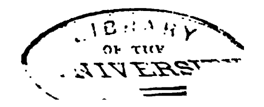


Der obere, doppelt durchbohrte Stopfen nimmt das Rohr eines Glashahnes und noch ein anderes Rohr auf, das bis in den Ballon hinabreicht und mit einem Ventil verschlossen ist, am besten mit dem von KREIDER modifizierten Bunsenventil, welches in nächster Zeit beschrieben werden soll.

Zur Benutzung des Apparates wird eine gesättigte Lösung von Baryumhydroxyd (die man heifs herstellt, in eine Spritzflasche filtriert und zum Schutze gegen die Kohlensäure der Luft mit einer Ceresinschicht bedeckt hält) durch Ansaugen mit dem Hahnrohr oder durch Hineinblasen in die Spritzflasche in den Cylinder gebracht. Diese Baryumlösung enthält etwa 5 $^0/_0$ Baryumhydroxyd und es ist vorteilhaft, das vierfache der für die Absorption der Kohlensäure berechneten Menge der Lösung anzuwenden und den Cylinder mit dem Ballon nahezu ganz zu füllen.

Das zu bestimmende Karbonat wird in den Kolben gewogen und mit 20—30 ccm ausgekochten Wassers nachgespült.[1] Ein kleines Probierrohr mit der zur Zersetzung des Karbonats hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure wird aufrecht in den Entwickelungskolben gebracht, dann wird der Stopfen aufgesetzt, die Verbindungen, wie die Figur zeigt, mit der Vorlage hergestellt, die Röhre mit der Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtiges Neigen des Kolbens entleert, und, nachdem sich die Säure mit dem Wasser gemischt hat, der Kohlensäure entwickelt. Man erhitzt nun den

[1] Um die Absorption der ausgeatmeten Kohlensäure durch das ausgekochte Wasser zu vermeiden, wird die Spritzflache mit einem Gummiballon angeblasen.


LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Kolben und hält seinen Inhalt so lange im Sieden, bis die Baryumlösung im Cylinder auch fast die Siedetemperatur erreicht hat, damit das Baryumkarbonat sich möglichst krystallinisch abscheidet. Die ausgetriebene Kohlensäure und die Luft aus dem Entwickelungskolben werden in den Absorptionscylinder übergeführt, wobei das Ventil ein Zurücktreten der Flüssigkeit verhindert, während der Ballon sich ausdehnt, um den Eintritt der Luft und des kondensierten Wasserdampfes zu ermöglichen.

Nach Beendigung des Kochens wird die Entwickelungsflasche abgenommen, der Cylinder zur vollständigen Absorption der Kohlensäure umgeschüttelt, und der Inhalt, der die Hauptmenge des Baryumkarbonats enthält, durch das Hahnrohr auf ein fest ansitzendes mit Wasser unter Zusatz von 5 ccm Xylol[1] befeuchtetes Filtrum gebracht. Das Xylol, das beim Ausgiefsen der wässerigen Lösung die Oberfläche bedeckt, soll das unveränderte Baryumhydroxyd vor der Kohlensäure der Luft schützen. Durch geschickte Handhabung des Gummiballons und des Hahnrohres, an das man zum Einführen des Waschwassers zweckmäfsig einen Trichter mit einem Gummischlauch befestigt, kann der Cylinder entleert und mit heifsem gekochten Wasser ausgewaschen werden; natürlich bleibt noch eine gröfsere Menge des Niederschlages an den Wänden des Absorptionsapparates hängen.

Wir bereiten das Filtrum für den Gebrauch mit der Saugpumpe vor; jedoch darf beim Filtrieren und Waschen der ersten Anteile nur ein geringer Druck angewendet werden. Wenn das Baryumhydroxyd fast vollständig aus dem gefällten Karbonat ausgewaschen ist, wird das Xylol mit heifsem Alkohol aufgelöst und der Niederschlag unter starkem Absaugen mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen. Die Emulsion des Xylols im Filtrate wird durch den Alkohol schnell geklärt.

Schliefslich wird das Baryumkarbonat aus dem Absorptionsapparat und vom Filter mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und in der Hitze mit Schwefelsäure gefällt. Das so gewonnene Baryumsulfat wird abfiltriert, gewaschen und auf Asbest im Tiegel mit Siebboden geglüht, sodann gewogen und aus seinem Gewicht die Menge der ursprünglich zur Fällung des Baryums angewandten Kohlensäure berechnet.

[1] Xylol hat sich besser bewährt als Benzol, Ceresin und Amylalkohol.

Die Ergebnisse einer derartigen Versuchsreihe sind folgende:

Angewendetes $CaCO_3$ g	Gefunden $BaSO_4$ g	CO_2 aus der angew. Subst. berechnet g	CO_2 aus dem $BaSO_4$ berechnet g	Fehler in der CO_2 g
0.0500	0.1180	0.0220	0.0222	+0.0002
0.0500	0.1183	0.0220	0.0223	+0.0003
0.1000	0.2329	0.0440	0.0439	−0.0001
0.1000	0.2347	0.0440	0.0442	+0.0002
0.2000	0.4660	0.0880	0.0878	−0.0002
0.2000	0.4653	0.0880	0.0876	−0.0004
0.5000	1.1650	0 2200	0.2196	−0.0004
0.5000	1.1657	0.2200	0.2197	−0.0003
1.0000	2.3323	0.4400	0.4396	−0.0004
1.0000	2.3309	0.4400	0.4394	−0.0006

Es wurden verschiedene Modifikationen an dem Prinzip und an der Einzelausführung der experimentellen Prüfung unterworfen; jedoch hat sich die beschriebene Methode im ganzen als die beste erwiesen. Sie ist recht schnell auszuführen und giebt genaue Resultate.

Kent chemical Laboratory of Yale College, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1895.

Die Bestimmung der selenigen Säure durch Kaliumpermanganat.

Von

F. A. Gooch und C. F. Clemons.[1]

Die bekannte Reaktion, dafs schweflige und tellurige Säure durch einen hinreichenden Überschufs von Kaliumpermanganat quantitativ oxydiert wird, legt den Gedanken nahe, dieselbe Methode auch zur Bestimmung der selenigen Säure anzuwenden. Die vorliegende Arbeit bringt die in dieser Richtung erhaltenen Ergebnisse.

Brauner[2] fand, dafs bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf tellurige Säure, sowohl in schwefelsaurer, als auch in alkalischer Lösung, die Reduktion des Permanganats keine vollständige ist, da die tellurige Säure nicht imstande ist, die höheren Hydroxyde des Mangans, die sich abscheiden, zu reduzieren. Um daher diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung zu verwerten, mufs man zuerst einen Überschufs von Permanganat hinzufügen, dann diesen durch Normaloxalsäure in schwefelsaurer Lösung zerstören und schliefslich den Überschufs an letzterer durch Permanganat titrieren.

Die Differenz des zur Oxydation der angewandten Oxalsäure verbrauchten Permanganats von der Gesamtmenge wird theoretisch das durch die tellurige Säure verbrauchte Permanganat ergeben. Brauner fand jedoch einen recht beträchtlichen Fehler bei dieser Arbeitsweise, der von einer neben der Hauptreaktion herlaufenden Zersetzung des Permanganats herrührte. In einer später in unserem Laboratorium ausgeführten Untersuchung[3] wurde nachgewiesen, dafs, wenn man nur eine kleine Menge Schwefelsäure zu der durch Permanganat zu titrierenden Lösung zusetzt, die sekundäre Zersetzung, die den Verlust an Sauerstoff herbeiführt, sich in engen Grenzen hält. Bei unseren Versuchen über die Oxydation der selenigen Säure haben wir uns diese Erfahrungen zunutze gemacht.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim.

[2] *Journ. Chem. Soc.* (1891), 238.

[3] Gooch und Danner, *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) **44**, 301.

Die selenige Säure, welche wir benutzten, wurde aus dem sogenannten „reinen“ Selen des Handels dargestellt.

Das Element wurde in konz. Salpetersäure gelöst, diese durch Abdampfen entfernt, die wässerige Lösung des Rückstandes mit Baryumhydroxyd behandelt, um etwaige bei der Oxydation gebildete Selensäure zu entfernen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand im trockenen Luftstrom wiederholt sublimiert, bis das Produkt weifs war. Das so dargestellte Selendioxyd wurde teils besonders für jeden Versuch gewogen, teils zu einer Normallösung verarbeitet, von der für den jedesmaligen Gebrauch bestimmte Volumina entnommen wurden.

In der ersten Versuchsreihe, deren Resultate in der Tabelle I mitgeteilt sind, wurde das Selendioxyd in 100 ccm Wasser, dem 10 ccm einer zur Hälfte mit Wasser verdünnten Schwefelsäure hinzugefügt waren, aufgelöst. Dann wurde eine annährend $^1/_{10}$ Normalkaliumpermanganatlösung so lange hinzugesetzt, bis die charakteristische Färbung derselben neben der braunen Farbe des während der Oxydation abgeschiedenen Hydroxydes deutlich sichtbar war. Der Überschufs des Permanganats sowie das Manganhydroxyd wurde durch Oxalsäure von bekanntem Gehalt zersetzt und letztere wiederum bei ca. 80° C. mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Das Volumen der Lösung nach Beendigung des Versuches schwankte zwischen 250 und 350 ccm, so dafs die vorhandene Schwefelsäure am Anfang desselben ca. 5%, am Ende $1^1/_2$—2% der Flüssigkeitsmenge ausmachte.

Beim Zusatz der ersten Tropfen Kaliumpermanganat zu der sauren Lösung von Selendioxyd verschwindet die rote Farbe vollständig und die Lösung bleibt farblos klar. Fügt man dann nach und nach mehr hinzu, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb und dann rotbraun, sie trübt sich infolge der Abscheidung brauner Manganhydroxyde und erst ganz am Ende der Reaktion tritt die charakteristische Farbe des Permanganats deutlich hervor. Der Punkt, bei dem die Abscheidung der Hydroxyde beginnt, hängt von der Konzentration, der Azidität und der Temperatur der Lösung ab. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde zuerst die kalte Lösung mit Permanganat versetzt, dann nach dem Zusatz von Oxalsäure erhitzt und schliefslich der Überschufs der letzteren mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. Die übrigen Bestimmungen wurden in durchweg heifser Lösung ausgeführt.

Tabelle I.

Se = 79.1. O = 16.

	SeO_2 angewandt g	Die dem verbrauchten $KMnO_4$ entspr. Menge O g	Die der verbrauchten Menge Oxalsäure entspr. Menge O g	SeO_2 gefunden g	Fehler
1	0.1000	0.03026	0.01571	0.1010	+0.0010
2	0.1002	0.03038	0.01578	0.1014	+0.0012
3	0.0997	0.02634	0.01182	0.1008	+0.0011
4	0.0999	0.02568	0.01122	0.1004	+0.0005
5	0.1000	0.02536	0.01077	0.1012	+0.0012
6	0.1000	0.03226	0.01765	0.1015	+0.0015
7	0.1001	0.04455	0.02992	0.1016	+0.0015
8	0.2001	0.05448	0.02543	0.2018	+0.0017
9	0.1997	0.05219	0.02318	0.2014	+0.0017
10	0.1997	0.05215	0.02318	0.2011	+0.0014
11	0.5178	0.13215	0.05721	0.5203	+0.0025
12	0.5197	0.14105	0.06541	0.5252	+0.0055

Die Kritik dieser Resultate läfst erkennen, dafs die Reaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen gröfstenteils regelmäfsig verläuft, dafs jedoch offenbar ein Verlust an Permanganat stattfindet. Man beobachtete, dafs ein geringer Überschufs von Permanganat eine augenscheinliche Abscheidung von Manganhydroxyd hervorbrachte und zwar, gemäfs der GUYARDschen Reaktion, durch Einwirkung von Permanganat auf das vorhandene Mangansulfat. Offenbar war die Menge der vorhandenen Schwefelsäure, die wir absichtlich gering bemessen hatten, um die spontane Zersetzung des Permanganats zu verhindern, nicht hinreichend grofs, um die Bildung von Manganhydroxyd bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion stattfand, aufzuhalten.

Die natürliche Folgerung hieraus ist die, dafs die Schwierigkeit der Bestimmung nicht sowohl dem direkten Verlust an Sauerstoff von dem Permanganat, als vielmehr der Verzögerung des Eintrittes der Farbreaktion, welche durch die Neigung des Permanganats, auf das Mangansulfat einzuwirken, veranlafst wird, zuzuschreiben ist.

Ist diese Folgerung richtig, so kann man für diesen Übelstand einfach dadurch Abhilfe schaffen, dafs man die Titration der Oxalsäure am Schlusse der Bestimmung bei einer so niedrigen Tempe-

ratur vornimmt, dafs die Einwirkung des Permanganats auf das Mangansulfat stark herabgesetzt wird.

Die Tabelle II enthält die Angaben über die Versuche, in denen diese Vorsichtsmafsregel getroffen war. Der ganze Oxydationsprozefs, der im übrigen dem bei den früheren Versuchen ganz analog verlief, wurde ausgeführt innerhalb der Temperaturgrenzen 70° am Anfang und 50° oder sogar etwas weniger am Ende. Die Endreaktion war in jedem Falle scharf und die Farbe der Lösung blieb wenigstens für einige Minuten konstant.

Tabelle II.

	SO_2 angewandt g	Dem angewendeten $KMnO_4$ entspr. Menge O g	Der angew. Menge Oxalsäure entspr. Menge O g	SO_2 gefunden g	Fehler
13	0.1000	0.03506	0.02065	0.1001	+0.0001
14	0.1000	0.03519	0.02073	0.1004	+0.0004
15	0.1000	0.03706	0.02255	0.1007	+0.0007
16	0.1000	0.03853	0.02422	0.0994	−0.0006
17	0.1000	0.03512	0.02065	0.1005	+0.0005
18	0.2000	0.06124	0.03256	0.1994	−0.0006
19	0.2011	0.06069	0.03177	0.2008	−0.0003
20	0.2004	0.06072	0.03177	0.2010	+0.0006
21	0.2020	0.06083	0.03185	0.2012	−0.0008
22	0.2038	0.06106	0.03185	0.2028	−0.0010

Diese Resultate übertreffen augenscheinlich an Genauigkeit die der ersten Versuchsreihe, und sie sind recht zufriedenstellend, insofern es sich um die Berechnung der angewandten Mengen Selendioxydes handelt. Die Bestimmung gröfserer Mengen von Selendioxyd fällt etwas weniger günstig aus, als es geschehen würde, wenn die Wirkungsweise des Permanganats durchweg genau dieselbe bliebe.

100 ccm einer Normallösung ist diejenige Menge, welche am passendsten für eine Titration zur Anwendung gelangt, und dies Volumen einer $^1/_{10}$ Normalpermanganatlösung ist imstande, etwa 0.25 g Selendioxyd zu oxydieren.

Das Verfahren, das wir empfehlen, ist in Kürze folgendes:

Zu der Lösung von seleniger Säure, die höchstens 5% ihres Volumens an H_2SO_4 enthält, wird ein Überschufs einer $^1/_{10}$ Normal-

kaliumpermanganatlösung hinzugefügt, durch Zusatz einer Normaloxalsäurelösung die Lösung wieder geklärt und sodann die überschüssige Oxalsäure mit Kaliumpermanganat bei einer Temperatur von nicht über 50—60° C. zurücktitriert.

Man thut gut, den Titer der Permanganat- und der Oxalsäurelösung unter ähnlichen Verhältnissen in Bezug auf Azidität und auf Temperatur zu stellen und als Urtitersubstanz reines krystallisiertes Ammoniumoxalat zu verwenden.

Wir haben auch Versuche angestellt, die anfängliche Oxydation in alkalischer Lösung vorzunehmen. Da jedoch hierfür eine etwa dreimal so grofse Menge Permanganat erforderlich ist, als in saurer Lösung, so ist dieses Verfahren nur von geringem praktischen Wert.

Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1895.

Über die Darstellung von Zinntetrabromid in grofsen Quantitäten.

Von

RICHARD LORENZ.

Die Darstellungsmethoden des Zinntetrabromides, wie sie gebräuchlich sind und in den Handbüchern angegeben werden, leiden an Übelständen, die es erschweren, sich in kurzer Zeit grössere Quantitäten dieses ausgezeichnet schönen Körpers zu verschaffen.

Aufser der Angabe von BALARD, dafs sich Zinntetrabromid beim Verbrennen von Zinnfolie im Bromdampfe bildet, und der von LÖWIG, dafs man es durch Einwirkung von Brom auf Zinndibromid erhalten kann, welche sich beide zu einer guten Darstellungsmethode nicht eignen, hat zunächst PERSONNE[1] eine Methode der Darstellung beschrieben. Man digeriert Zinn mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff und destilliert letzteren ab. Das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff ist aber im allgemeinen lästig und empfiehlt sich besonders nicht bei flüssigen anorganischen Chloriden. Es genügt, um kleinere Mengen verhältnismäfsig leicht zu erhalten, doch wird es umständlich, wenn man in kurzer Zeit grofse Quantiäten flüssiger anorganischer Chloride zu erhalten wünscht. CARNELLEY und O'SHEA[2] haben das Tetrabromid durch Einwirkung von Brom auf Zinn in einer **W**-förmig gebogenen Röhre dargestellt und J. BONGRATZ und A. CLASSEN[3] bereiteten es zum Zwecke ihrer ausgezeichneten Untersuchung über das Atomgewicht des Zinns, indem sie reines gepulvertes Bancazinn am Rückflufskühler mit einer Lösung von reinem Brom in Chlorform übergossen. Nach beendeter Einwirkung wurde das Chloroform abdestilliert, das zurückbleibende Zinnbromid der fraktionierten Destillation unterworfen und der bei 201° C. übergehende Anteil gesondert aufgefangen.

Ich habe nun gefunden, dafs die Darstellung des Zinntetrabromides auf sehr einfache Weise gelingt.

---

[1] *Jahresber.* 1862, 171. *Compt. rend.* 56, 216. *Journ. pr. Chem.* 88, 76.
[2] *Jahresber.* 1877, 278. *Chem. News* 36, 264.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2900.

Verfolgt man die Reaktion der direkten Einwirkung von Brom auf Zinn aufmerksam, so ergiebt sich folgendes. Wenn man in ein Destillierkölbchen Zinn bringt, dasselbe soeben zum Schmelzen erhitzt und mit Hilfe eines durch einen Stopfen im Halse des Kölbchens bis auf die Oberfläche des Zinnspiegels herabragenden Gasleitungsrohres einen mit Bromdämpfen beladenen Kohlensäurestrom leitet, so findet nur eine sehr schwache Einwirkung des Broms auf das Zinn statt, einerlei ob der Bromgehalt der Kohlensäure grofs oder klein ist. Auch bei stärkerer Erhitzung ist die Einwirkung schwach. In die Vorlage destilliert nur wenig Zinntetrabromid über. Wendet man statt des Zinns Zinngranalien an, setzt das Kölbchen in ein Paraffinbad und hält die Temperatur zwischen 201° (Siedepunkt $SnBr_4$) und 230° (Schmelzpunkt Sn) so bindet das seinem Schmelzpunkte nahe Zinn das Brom schon etwas besser. Doch eignet sich auch dies noch nicht zu einer praktischen Darstellungsmethode. Läfst man endlich aus einem Tropftrichter in einem Destillierkölbchen Brom auf geschmolzenes Zinn tropfen, so zeigt sich die Trägheit der beiden Stoffe bei dieser Temperatur besonders deutlich. Das Brom gerät auf dem Spiegel des flüssigen Zinns ins Sieden und verdampft fast vollständig, nur Spuren von Tetrabromid werden gebildet. Das Brom nimmt hierbei vielfach den sog. „sphäroidalen Zustand" des bekannten LEIDENFROSTschen Versuches an. Auch zwischen 201° und 230° ist die Einwirkung von Brom auf Zinngrannalien nur schwach und unvollkommen. Ganz anders gestaltet sich aber der Versuch, wenn man Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinn tropfen läfst, die Vereinigung erfolgt hierbei mit Heftigkeit und Vollkommenheit.

Zur bequemen Darstellung grofser Quantitäten von Zinntetrabromid ist hiernach folgendes Verfahren sehr geeignet:

Man wählt einen Destillierkolben von beliebigen Dimensionen — ich habe solche bis zu 500 ccm Inhalt angewandt — und pafst mittels eines Korkes ein in eine Kapillarenspitze ausgezogenes Scheidetrichterchen, das mit Glashahn versehen ist, ein. Die Kapillare endigt noch in dem Halse des Kolbens und ragt nicht in die Destillationskugel hinein. Das Destillierrohr des Kolbens sitzt zweckmäfsig tief unten am Halse, damit unter dem Kork eine tote Luftschicht entsteht. Der Kolben wird nun mit 2—3 ccm langen massiven Stücken Zinn beschickt, wie man solche durch Zerschneiden des käuflichen Stangenzinns leicht erhalten kann. Nachdem die Kugel des Kolbens mit Zinnstücken beschickt ist, wird der Kolben in eine

Klammer eingespannt. Vorn an das Rohr kann ein Trockenapparat befestigt werden. Man läſst aus dem aufgesetzten Trichterrohre tropfenweise Brom zufliefsen, und überläſst den nunmehr selbstthätig funktionierenden Apparat sich selbst. Die Reaktion ist zunächst eine äuſserst heftige, so daſs das Austropfen des Broms aus einer Kapillare durchaus notwendig ist. An den Stellen, wo das Brom auftropft, sieht man zuweilen eine schwache Feuererscheinung auftreten und das Zinn wird lebhaft vom Brom zerfressen, ausgehöhlt und abgerundet. Die passende Temperatur 35° bis höchstens 59° (Siedepunkt Br) liefert die Reaktion selbst, es gelingt leicht das Zutropfen des Broms so zu regulieren, daſs der Inhalt des Kolbens nicht zu warm ist und die Destillationskugel bequem mit der Hand angefaſst kann. Während der Operation darf in dem Destillationsrohr keine Flüssigkeit aufsteigen, ($SnBr_4$ oder Brom) auch soll dasselbe keine Bromdämpfe enthalten. Der so im Gang befindliche Apparat funktioniert von selbst weiter, solange als Zinn im Kolben vorhanden ist. Ich habe ihn ganz gefahrlos wiederholt über Nacht ohne jede Beaufsichtigung arbeiten lassen. Man muſs nur Sorge tragen stets eine hinreichende Menge Brom im Scheidetrichter vorrätig zu haben. Am Boden des Kölbchens sammelt sich eine durch Brom gefärbte Flüssigkeit an. Sobald sich eine genügende Quantität gebildet hat und auch nur noch wenig Zinn vorhanden ist, ersetzt man den Scheidetrichter durch ein Thermometer und erwärmt bei aufsteigender Lage des Destillationsrohres den Inhalt des Kolbens zum Sieden. Dieser wird hierbei in einigen Minuten völlig Bromfrei, und zeigt sofort den normalen Siedepunkt des Tetrabromides. Man kann nun das Kölbchen neigen und direkt abdestillieren, oder besser den Inhalt behufs Destillation in ein anderes Kölbchen übergiessen.

Das erhaltene Produkt siedet konstant bei 201°, ist also völlig rein, die bei Chloriden und Bromiden sonst notwendige Befreiung von überschüssigem Halogen durch Quecksilber oder dgl. ist unnötig, da dies bereits durch die Erwärmung mit dem Zinn geschehen ist.

Mit den einfachsten Mitteln ist es auf solche Weise möglich, in 24—48 Stunden Zinntetrabromid kilogrammweise zu erhalten.

Das Tetrabromid erstarrt in der Vorlage bald zu einer schneeweiſsen prachtvoll krystallisierten Masse. Gieſst man während des Erstarrens die länger flüssigen Anteile ab, so zeigen sich im Innern

der Vorlage bis zu 1 cm grofse Krystalle, deren Messung durch die bekannten üblen Eigenschaften des Körpers bei seiner Berührung mit Luft, erschwert ist. Das Abgiefsen des letzt erstarrenden Anteils ist zweckmäfsig und hat den Vorteil einer weiteren und bequemen Reinigung des Produktes. Während des Erstarrens resp. weiteren Abkühlens der erstarrten Masse findet anscheinend eine Volumvermehrung statt, dünne Kolbenvorlagen werden hierbei meist zertrümmert. Man hält für diesen Fall eine warme Reibschale und ein trockenes Präparatenglas bereit. Der Inhalt des Kolbens löst sich sehr leicht vom Glase ab, und raucht bei rascher Behandlung an der Luft nur sehr wenig.

Eine Analyse des so erhaltenen Körpers möge seine Reinheit beweisen:

6.029 g Substanz (in einem Röhrchen eingeschmolzen) wurden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1 l aufgefüllt.

I. 50 ccm dieser Lösung (entsprechend 0.30145 g Substanz) ergaben mit Ammonnitrat behandelt 0.1036 g SnO_2, entsprechend 0.0816 g Sn = **27.07%** **Sn.**

II. 50 ccm ergaben ebenso 0.1035 gr SnO_2 entsprechend 0.08155 g Sn = **27.05%** **Sn.**

III. 20 ccm (entsprechend 0.12058 g Substanz) ergaben mit $^1/_{10}$ N Silberlösung versetzt und mit Rhodanammon zurücktitriert: 10.95; 10.95; 10.95; ccm Silberlösung = **72.43%**.

Berechnet für $SnBr_4$:			Gefunden im Mittel:
Sn	118.8	27.13 %	27.06 %
Br_4	319.04	72.87 %	72.43 %
	437.84	100.00 %	99.49 %

Die Aufbewahrung des Zinntetrabromides geschieht am besten, indem man es in eine grobe Flasche einfliefsen und darin erstarren läfst. Die Flasche wird durch einen Korkstopfen verschlossen. Will man derselben Substanz entnehmen, so setzt man sie in ein etwa 40° warmes Wasserbad und giefst von dem geschmolzenen Inhalt der Flasche aus.

Die physikalischen Eigenschaften des Zinntetrabromides sind bisher wenig gekannt, ich bin damit beschäftigt sie festzustellen.

Göttingen Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1895.

Über die beiden Modifikationen der Zinnsäure.

Von

RICHARD LORENZ.

(Erste Mitteilung.)

Die Existenz der beiden Modifikationen der Zinnsäure ist eine merkwürdige Thatsache. BERZELIUS erkannte sie im Jahre 1812 und war so überrascht von derselben, daſs er mit Rücksicht auf das verschiedene chemische Verhalten des aus wässerigem Zinntetrachlorid durch Alkalien niedergeschlagenen Zinnoxydes und des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehenden zunächst vermutete, daſs hier zwei verschiedene Oxydationsstufen des Zinns vorlägen, denn es galt zu jener Zeit in der Chemie der Satz als Axiom: „Gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften". DAVY zeigte aber noch im selben Jahre, daſs der Chlorgehalt von $SnCl_2$ zu $SnCl_4$ sich verhält wie der Sauerstoffgehalt von SnO zu dem durch Oxydation von Zinn mittels Salpetersäure gebildeten SnO_2, und daſs somit das Zinnchlorid auf derselben Oxydationsstufe steht wie die beiden Zinnsäuren.

Nachdem sich 1816 GAY-LUSSAC dieser Ansicht angeschlossen hatte, bekannte sich 1817 BERZELIUS auch zu derselben, indem er durch eigene Versuche den gleichen Sauerstoffgehalt der beiden verschiedenen Oxydhydrate noch besonders bestätigte. Von da ab rührt die Ansicht her, daſs man es mit zwei „Modifikationen" der Zinnsäure zu thun hat; es war der erste aufgefundene Fall von Isomerie. Freilich konnte das Isomerieproblem als solches damals noch nicht in voller Bedeutung zu Tage treten, denn die hier angenommenen „Modifikationen" bieten zu groſse Ähnlichkeiten mit allotropischen Zuständen (Dimorphie etc.) dar, als daſs man daran jene Konsequenzen hätte knüpfen können, die sich später seit den Untersuchungen LIEBIGS und WÖHLERS über die Gleichheit der Zusammensetzung des knallsauren und des cyansauren Silbers, und endlich durch die Synthese des Harnstoffes aus dem cyansauren Ammon ergaben.

Während aber die später entdeckten Fälle, durch welche das Axiom: gleiche Zusammensetzung, gleiche Eigenschaften fallen

mufste, durch die Strukturchemie ihre völlige Erklärung fanden, harrt das Problem der „Modifikationen" der Zinnsäuren bis heute seiner Lösung.

Über die beiden Zinnsäuren.

Entsprechend der Vierwertigkeit des Zinns ist die Existenz zweier Zinnsäuren zu erwarten: einer Dihydroxylsäure $SnO(OH)_2 = SnO_3H_2$ und einer Tetrahydroxylsäure $Sn(OH)_4 = SnO_4H_4$. Man bezeichnet bei Kohlenstoff und Silicium die Tetrahydroxylsäuren als Orthosäuren, die Dihydroxylsäuren als Metasäuren, und es wäre sonach in analoger Weise die Tetrahydroxylzinnsäure als Orthozinnsäure, die Dihydroxylsäure als Metazinnsäure zu bezeichnen. Man versteht aber unter Metazinnsäure das durch Oxydation und Lösen von Zinn in Salpetersäure entstehende Hydrat des Zinndioxydes und bezeichnet dieses nach dem Vorschlage H. Roses[1] auch mit *b*-Zinnsäure. Unter Zinnsäure versteht man hingegen das aus Zinntetrahalogenidlösungen durch Alkali gefällte Hydrat und bezeichnet es nach Rose auch mit *a*-Zinnsäure.

Die beiden Zinnsäuren unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten sehr wesentlich voneinander.

Auch die Hydrate des Siliciumdioxyds (die Kieselsäuren) unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten sehr stark voneinander. Aber diese Unterschiede sind dort lediglich bedingt in dem Hydratationsgrad und können durch die Aufstellung der Strukturformeln:

$$O{=}Si{<}^{OH}_{OH} \quad \text{und} \quad {}^{HO}_{HO}{>}Si{<}^{OH}_{OH}$$

Metakieselsäure — Orthokieselsäure

ihre befriedigende Lösung finden.

Dies ist nicht der Fall bei den Zinnsäuren. Die naheliegende Ansicht, dafs die beiden Hydrate der Zinnsäure,

$$O{=}Sn{<}^{OH}_{OH} \quad \text{und} \quad {}^{HO}_{HO}{>}Sn{<}^{OH}_{OH},$$

auch den beiden Modifikationen *b*-Zinnsäure (Metazinnsäure) und *a*-Zinnsäure (Orthozinnsäure) entsprächen, ist nicht stichhaltig. Es

---

[1] *Jahresber.* 1847, 48, 439. *Pogg. Ann.* 75, 1. *Journ. pr. Chem.* 45, 76. *Lieb. Ann.* 68, 272.

stellt sich heraus, dafs beide Säuren von verschiedenem chemischen Charakter in beiden Hydratationsgraden existieren können. Der Grund ihrer Verschiedenheit kann also nicht in letzterem gesucht werden.

Der Hydratationsgrad der beiden Zinnsäuren.

Ich gebe im folgenden eine Zusammenstellung der Untersuchungen über den Hydratationsgrad der beiden Zinnsäuren, aus welcher ersichtlich ist, dafs in diesem nicht der Grund der Verschiedenheit derselben gesucht werden kann. Man hat sich indessen zu vergegenwärtigen, dafs bei der Untersuchung des Hydratationsgrades immer in der Weise verfahren ist, dafs man bei bestimmter Temperatur oder über bestimmten Trocknungsmitteln zur sog. Gewichtskonstanz trocknete. Dies kann aber stets nur zu einem Gleichgewichtszustande führen, der sich den gegebenen Umständen gemäfs einstellt und der auch bei Hydraten mit chemisch gebundenem Wasser in derselben Weise abhängen mufs, wie bei den sonst als sog. physikalische Verbindungen angesehenen Systemen. Eine hydroxylhaltige Verbindung, die sich durch H_2O-Abgabe in ein Anhydrid verwandeln kann, strebt einem Gleichgewichtszustande zu, wie ein krystallwasserhaltiges Salz, das sein Krystallwasser verliert. Der endgültige Wassergehalt wird bestimmt durch den Dampfdruck oder Dissoziationsdruck. Insbesondere ist bei fortwährender Abführung der Wasserdämpfe eine nach bestimmten einfachen chemischen Proportionen zusammengesetzte Verbindung nur da zu erwarten, wo die Bindung des Wassers oder der Hydroxyle so stark ist, dafs die Dissoziationsspannung durch die Versuchsbedingungen nicht mehr wesentlich variiert wird. Die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit solcher Substanzen kann sich nur darin äufsern, dafs bei ihnen unter gleichen Bedingungen sich derselbe Gleichgewichtszustand einstellt, nicht aber darin, dafs ihre Zusammensetzung mit einfachen chemischen Proportionsverhältnissen übereinstimmt.

Fremy[1] fand, dafs das aus Zinntetrachloridlösung gefällte Hydrat lufttrocken 22.5 % Wasser enthielt. Ubereinstimmend hiermit fand Weber[2] in derselben Weise den Wassergehalt dieser Substanz zu 22.8 %. — Dieses Hydrat enthält dann, über Schwefelsäure getrocknet, nahezu übereinstimmend nach Fremy 11.2 %, nach

[1] *Jahresber.* **1847/1848**, 438. *Ann. Chim. Phys.* (3) **23**, 393. *Journ. pr. Chem.* **45**, 200.

[2] *Jahrb.* **1864**, 242. *Pogg. Ann.* **122**, 358.

WEBER 12.1—12.5 % Wasser. Es entsprechen diese Wassergehalte nahezu den Formeln SnO_4H_4 (19.4 % H_2O) und SnO_3H_2 (10.8 % H_2O). Auch das bei 100° getrocknete glasartige Hydrat dieser Zinnsäure hat nach GRAHAM[1] und SCHAFFNER[2] die Zusammensetzung SnO_3H_2, bei höheren Temperaturen (140—160°) wird dann successive Wasser abgespalten.

Das durch Oxydation von Sn mit HNO_3, sowie das durch Fällen von metazinnsaurem Natron erhaltene Metazinnsäurehydrat enthält im Luftstrom getrocknet nach FRÉMY 19.5 %, nach WEBER 21.3 % Wasser, und nach THOMSON[3], bei 55° zu farblosen, durchscheinenden, zerreiblichen Stücken getrocknet, (übereinstimmend mit FRÉMY) 19.76 % Wasser. — Dieselbe Substanz enthält dann über H_2SO_4 oder im Vakuum getrocknet übereinstimmend nach FRÉMY 11.3 %, nach WEBER 11.2 % Wasser. Bei höheren Temperaturen (100°, 130°, 150°) spaltet auch dieser Körper allmählich Wasser ab. Auch TSCHERMAK[4] fand, daſs das durch Einwirkung von Zinn auf Salpetersäure erhaltene Hydrat nach monatelangem Stehen unter Wasser und nachherigem Trocknen die Zusammensetzung von nahezu SnO_4H_4 besitzt. Nach längerer Zeit trocknet es zu glasartiger Masse von muscheligem Bruche ein, der die Zusammensetzung nahezu SnO_3H_2 zukommt.

Müssen diese Versuche in Rücksicht darauf, streng chemische Verhältnisse herausfinden zu wollen, auch als gänzlich verfehlt betrachtet werden, so ergiebt sich aus ihnen doch mit Sicherheit, daſs beide Modifikationen unter Beibehaltung ihrer verschiedenen chemischen Eigenschaften unter gleichen Bedingungen gleich stark hydratisiert sein können, und daſs somit ihre Verschiedenheit nicht in der Verschiedenheit des Hydratationsgrades, wie dies bei der Kieselsäure der Fall ist, gesucht werden kann.

Eigene Versuche bestätigen dies:

a-Zinsäure, dargestellt durch Fällen einer Zinntetrabromidlösung mittels Natronlauge, Auswaschen und Trocknen auf den Thonteller, enthielt 73.5 % Wasser. Dieselbe Säure in den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht enthielt nach 1 Tag 59.9 %, nach 2 Tagen 29.1 %, nach 3 Tagen 15.6 % Wasser, nach 1 Monat 12.6 % Wasser.

[1] GRAHAM, *Lieb. Ann.* **13**, 146.

[2] SCHAFFNER, *Lieb. Ann.* **51**, 168.

[3] THOMSON, *Ann. Phil.* **10**, 149.

[4] TSCHERMAK, *Jahresber.* **1862**, 170. *Pogg. Ann.* (2) **44**, 733. *Journ. pr. Chem.* **84**, 374.

Beim Trocknen bei 130° enthielt sie 7.6—7.5% Wasser in der Gewichtskonstanz. Diese Säure geht also thatsächlich durch alle erdenklichen Hydratzustände bis zum Anhydrid hindurch. Letzteres erreicht sie beim Glühen.

Ganz analog verhält sich die *b*-Zinnsäure. Sie wurde dargestellt durch Oxydation von Sn mittels konz. Salpetersäure, Abgiefsen der Säure nach beendigter Reaktion, Waschen derselben mit Wasser und Trocknen auf dem Thonteller. Trotzdem die Reaktion unter heftigster Selbsterhitzung vor sich gegangen war, enthielt die so bereitete Metazinnsäure 40.2% Wasser. Also noch die doppelte Menge Wasser, als der Formel SnO_4H_4 entspricht. Sie enthielt ferner in derselben Weise wie die *a*-Zinnsäure und mit dieser gleichzeitig behandelt: nach 1 Tag 34.4%, nach 2 Tagen 30.8%, nach 3 Tagen 26.9% Wasser, nach 1 Monat 18.2% Wasser. Bei 130° getrocknet enthielt sie 8.6% Wasser und trocknete dann genau wie die *a*-Säure zur Gewichtskonstanz mit 7.5% Wasser ein. In das Dioxyd verwandelte sie sich wie diese beim Glühen.

Da die eine Säure, frisch bereitet und auch in späteren Stadien, die Reaktionen (vergl. den folgenden Absatz) und das Verhalten der *a*-Säure, die andere das Verhalten der *b*-Säure zeigt, so steht hiernach fest: Man hat zwei „Modifikationen“ der Zinnsäure zu unterscheiden, die sich chemisch verschieden verhalten, aber beide in jedem Hydratationsgrade (also auch in dem den Formeln SnO_4H_4 und SnO_3H_2 entsprechenden) existieren.

Beschreibung und chemisches Verhalten der beiden Zinnsäuren.

Beide Zinnsäuren sind weifse, voluminöse, amorphe Massen, die sich im Aussehen nicht von einander unterscheiden und zu gleichen Stücken von muscheligem Bruch eintrocknen.

Normale *a*-Zinnsäure bildet sich beim Fällen von Zinntetrachlorid- oder Bromidlösung durch Alkali. Man kann auch Zinntetrachlorid- oder Bromidlösung mit überschüssigem kohlensauren Kalk oder Baryt behandeln, um sie zu erhalten, nicht aber mit Alkalikarbonat, da hierbei unlösliches zinnsaures Alkali niederfällt. Um Zinnsäure nach dieser Methode darzustellen, digeriert man Zinntetrachloridlösung mit Marmorstückchen, bis die Kohlendioxydentwickelung sehr langsam wird, und vermischt dann mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion.[1]

---

[1] H. Schiff, *Jahresber.* 1861, 276. *Lieb. Ann.* 120, 47.

H. ROSE[1] giebt auch an, dafs man *a*-Zinnsäure durch Kochen einer genügend verdünnten Lösung von Zinntetrachlorid erhalten könne.

Metazinnsäure, *b*-Zinnsäure, bildet sich bei vollständiger Oxydation von Zinn durch mäfsig konz. Salpetersäure. Nach WEBER wird Zinn in der Kälte durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1.2 in Stanninitrat, Zinnsäure und Metazinnsäure verwandelt, hingegen erhält man mit Säure vom spez. Gew. 1.35 nur Metazinnsäure neben der Lösung von Stanninitrat. HAY[2] und SCOTT[3] beobachteten, dafs sich Stückchen von Zinn in reiner Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, bei 2° langsam auflösen. Die Lösung scheidet dann beim Erwärmen Metazinnsäurehydrat aus. Die Abscheidung des Hydrates findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn die Lösung dem Lichte ausgesetzt wird. Durch Fällen der Lösungen von metazinnsauren Salzen in der Wärme erhält man diese Verbindung ebenfalls.

Bemerkenswert ist, dafs der Charakter der betreffenden einmal vorhandenen Modifikation der Zinnsäure erhalten bleibt, beim Lösen derselben und nachherigem Wiederausfällen, bei der Salzbildung, in den Salzen selbst und nachherigem Wiederausfällen aus den Salzen.

Von Salpetersäure wird *a*-Zinnsäure leicht in noch feuchtem Zustande gelöst. *b*-Zinnsäure ist in Salpetersäure unlöslich.

Schwefelsäure. *a*-Zinnsäure ist in Schwefelsäure, auch in verdünnter, leicht löslich, *b*-Zinnsäure unlöslich, auch in konzentrierter. Letztere nimmt von der Säure unter Aufquellen beträchtliche Mengen auf, welche ihr wieder durch Behandeln mit H_2O entzogen werden können.

Salzsäure. *a*-Zinnsäure löst sich leicht in Salzsäure, *b*-Zinnsäure ist darin unlöslich, nimmt aber von derselben auf. Nach dem Abgiefsen der Säure löst sich der entstandene Körper in Wasser, wird aber durch Salzssäurezusatz wieder gefällt, während eine Lösung von *a*-Zinnsäure in Salzsäure durch einen Überschufs der letzteren nicht gefällt wird.

Natriumhydroxyd. *a*-Zinnsäure ist in Natron leicht löslich und wird durch einen Überschufs des Lösungsmittels nicht abgeschieden. *b*-Zinnsäure ist nur in ganz frisch bereitetem Zustande in Natron löslich (der Niederschlag, den Natron in einer salzsauren

[1] H. ROSE, *Jahresber.* 1847, 46. *Pogg. Ann.* 75, 1. *Journ. pr. Chem.* 45, 76.
[2] HAY, *Jahresber.* 1870, 359. *Chem. News* 22, 298.
[3] SCOTT, *Jahresber.* 1870, 359. *Chem. News* 22, 322.

Lösung von *b*-Zinnsäure hervorruft, löst sich im Überschufs des Fällungsmittels). Bei weiterem Zusatz von Natronlauge wird die *b*-Zinnsäure aber wieder vollständig als unlösliches Natronsalz abgeschieden.

Besonders wichtig und interessant ist das Verhalten der salzsauren Lösungen. Trockenes, flüssiges Zinntetrachlorid mischt sich mit Wasser und löst sich in demselben. Eine frisch auf diese Weise bereitete Lösung ist identisch mit einer Auflösung von *a*-Zinnsäure in Salzsäure. Die Lösungen geben mit verdünnter Schwefelsäure, mit Salzsäure, mit Salpetersäure, mit Arsensäure selbst nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Hingegen bringt Schwefelsäure in einer salzsauren Lösung von *b*-Zinnsäure, selbst wenn diese mit viel Salzsäure verdünnt wird, stets einen starken Niderschlag von Metazinnsulfat hervor. Dieser Niederschlag löst sich mit Salzsäure oder Salpetersäure erhitzt nach Zusatz von Wasser auf, doch entsteht in dieser Lösung nach kurzer Zeit von selbst abermals eine starke Fällung. Die Lösung von *b*-Zinnsäure in Salzsäure wird durch Arsensäure gefällt.

Beide Modifikationen werden aus ihren salzsauren Lösungen (oder überhaupt ihren Lösungen in Säuren) durch Kochen (wenn sie verdünnt sind) gefällt, und zwar geht die Abscheidung um so schneller vor sich, je weniger freie Säure vorhanden ist.

Stets schlägt sich hierbei die ursprüngliche Modifikation der Säure nieder, und dies geschieht auch bei wiederholter Lösung und Wiederfällung.

Beide Modifikationen werden aus ihren salzsauren Lösungen durch Ammoniumhydroxyd gefällt, doch verhindert ein Zusatz von Weinsäure diese Fällung bei der Lösung der *a*-Zinnsäure. Gallapfelaufgufs giebt mit der salzsauren Lösung der *a*-Zinnsäure keinen, mit der der *b*-Säure nach kurzer Zeit einen weifslich-gelben Niederschlag. Kaliumkarbonat erzeugt in der Lösung der *a*-Säure unter Aufbrausen einen starken voluminösen Niederschlag, der im Überschufs des Fällungsmittels löslich ist, in der Lösung der *b*-Säure jedoch einen im Überschufs des Karbonats unlöslichen Niederschlag.

Beide Modifikationen (*a* und *b*) sind in Kali- und Natronlauge löslich, und die frisch bereiteten Lösungen enthalten jede Modifikation in ihrem eigentümlichen Zustande. Die Lösung der *b*-Säure in Kalilauge wird durch Zusatz von viel Kali gefällt.

Über die allmähliche Umwandlung einer Zinntetrachloridlösung.

Von allen Beobachtungen, welche den Unterschied der beiden Zinnsäuren betreffen, verdienen diejenigen, die sich auf die Umwandlung der einen Modifikation in die andere beziehen, eine hervorragende Beachtung. Insbesondere müssen die Veränderungen, welche die Zinnsäure in Lösungen erleidet, als zunächst wichtig gelten, und es ist eine Untersuchung von Löwenthal[1] hervorzuheben. Löwenthal fand, dafs, je älter eine wässerige Lösung von Zinntetrachlorid ist, man desto mehr von derselben gebraucht, um ein und dieselbe Menge Kaliumferrocyanid zu binden. Er fand, dafs die Anwesenheit von Weinsäure diese Umwandlung behindert und dafs sie in konz. Lösung langsamer vor sich geht, als in verdünnter.

Fügt man eine Auflösung von Zinntetrachlorid zu einem Überschufs einer Lösung von Ferrocyankalium, so entsteht ein Niederschlag von Ferrocyanzink. Der Niederschlag ist löslich in heifser Salzsäure und wird aus der Lösung durch Natriumsulfatlösung wieder gefällt. Er hat ferner die Eigenschaft, auch in festem Zustande von Eisenchloridlösung angegriffen zu werden, indem er mit diesem die Berlinerblaureaktion oder eine ähnliche Färbung bildet.

Dieser Niederschlag bildet sich anscheinend nicht nach der einfachen Umsetzungsgleichung

$$SnCl_4 + 2Fe(CN)_6.K_4 = 4KCl + Fe(CN)_6.Sn.$$

Löwenthal fand ihn nicht konstant zusammengesetzt.

Nichtsdestoweniger konnte er die Umwandlung innerhalb der Zinntetrachloridlösung verfolgen. Er liefs so viel Zinnchloridlösung zu einer bestimmten Menge Ferrocyankalium, das mit etwas Salzsäure angesäuert war, hinzufliefsen, bis ein Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltriert und das Filtrat mit Eisenchloridlösung auf Ferrocyankalium geprüft. Auf diese Weise konnte der Punkt getroffen werden, bis das Ferrocyankalium soeben von der Zinnlösung gebunden war.

Es schien mir wichtig, diese Versuche zu wiederholen, und ich kann bestätigen, dafs in einer Lösung von Zinntetrachlorid sich eine allmähliche Veränderung vollzieht, welche mit der Zeit fortschreitet, so dafs frisch bereitete Lösungen von Zinntetrachlorid mit älteren Lösungen nicht identisch, wohl aber isomer sind.

---

[1] Löwenthal, *Jahresber.* 1859, 198. *Journ. pr. Chem.* 77, 321.

Zur Bereitung der Zinntetrachloridlösung verfährt man in der Art, dafs man die gewünschte Menge des trockenen flüssigen Tetrachlorids in die vorher gemessene Menge Wasser in einer Stöpselflasche rasch hineingiefst. Das Tetrachlorid sinkt unter, ohne sich unter Ausstofsung von Dämpfen zu zersetzen. Man verschliefst und schüttelt um, wobei sich das Tetrachlorid vollkommen mit Wasser mischt.

Zur Ermittelung des Wirkungswertes dieser Lösung stellt man eine Reihe von Trichtern mit Filtern nebeneinander, die sich über Kölbchen befinden, in welchen sich eine gemessene Quantität Eisenchloridlösung (von gleichem Gehalte) befinden, so dafs der erste Tropfen, der von dem Niederschlage abläuft, wenn er ferrocyankaliumhaltig ist, sofort die sehr empfindliche Berlinerblaureaktion hervorrufen mufs. Man giebt in eine Reihe von anderen Kölbchen eine gleiche Menge einer Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalt und läfst aus einer Bürette eine steigende Anzahl von Kubikcentimetern der zu untersuchenden Zinnlösung in diese hinzufliefsen. Hierauf filtriert man die entstandenen Niederschläge ab und untersucht das Filtrat auf die Berlinerblaureaktion. Diese ist in den ersten Filtraten stark, wird immer schwächer und verschwindet bei einem Filtrate. Von da ab kehrt sie in steigendem Mafse wieder, ein Zeichen, dafs der Ferrocyanzinnniederschlag im Überschufs der Zinnlösung löslich ist und diese Lösung mit Ferrichlorid eine blaue Färbung erzeugt.

1 ccm Ferrocyankaliumlösung ($=0.105$ g $Fe(CN)_6.K_4.3H_2O$) mit 1 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure gemischt entsprachen auf solche Weise nach:

2	Tagen	12	ccm	einer Zinntetrachloridlösung
5	„	25	„	
6	„	26	„	
14	„	30	„	
27	„	50	„	

Der vorstehende Versuch zeigt, dafs in einer Zinntetrachloridlösung der mit Ferrocyankalium reagierende Bestandteil im Laufe der Zeit immer geringer, also zersetzt oder umgewandelt wird.

Die Diskussion darüber, welcher Art die Umwandlung ist und wodurch es möglich ist, dafs der reagierende Bestandteil allmählich unwirksam wird, kann aber noch nicht beginnen. Doch sei schon bemerkt, was immerhin der vorstehende Versuch nahelegt:

Ferrocyankalium reagiert mit Salzlösungen (Zink, Kupfer, Eisen etc. etc.) immer in der Weise, dafs das komplexe negative

Ion $[Fe(CN)_6]^{----}$ sich mit dem positiven Ion der Salzlösung zu einem Körper verbindet, der sich als Niederschlag ausscheidet. Es ist also anzunehmen, daſs dies auch hier der Fall sein wird, und der Niederschlag ist auch thatsächlich ferrocyanzinnhaltig. Das Ferrocyankalium reiſst also die in der ursprünglichen Zinntetrachloridlösung vorhandenen Zinnionen nieder. Da nun im Laufe der Zeit immer mehr Zinnlösung gebraucht wird, um ein und dieselbe Menge Ferrocyankaliumlösung zu binden, so folgt hieraus, daſs in der Zinntetrachloridlösung allmählich eine Abnahme der Zinnionen stattfindet.

Wodurch diese Abnahme hervorgerufen wird, steht noch nicht fest. Doch ist zunächst der Gedanke naheliegend, daſs die elektrolytische Dissoziation der Zinntetrachloridlösung allmählich in eine hydrolytische Dissoziation übergeht, so daſs eine Reaktion der Ionen des Zinntetrachlorids mit dem vorhandenen Wasser stattfindet.

Über die allmähliche Umwandlung einer Zinntetrabromidlösung.

Während sich Zinntetrachloridlösungen unter Umständen (Konzentrationsverhältnisse, die noch nicht ganz klargestellt sind) jahrelang halten können, ohne daſs ihnen äuſserlich irgend welche Veränderung anzusehen wäre, trüben sich Lösungen von Zinntetrabromid viel leichter und rascher, und es läſst sich die in einer solchen vor sich gehende Umwandlung schon äuſserlich verfolgen. Über die Darstellung von Zinntetrabromid in den zu diesen Versuchen notwendigen gröſseren Quantitäten habe ich berichtet.[1]

Sowohl das feste Tetrabromid, wie das bei 30° geschmolzene lösen sich scheinbar ohne jedwede Veränderung in Wasser. Die klaren Lösungen fangen jedoch nach einiger Zeit an zu opalisieren und schlieſslich setzen sie einen Niederschlag von Zinnhydroxyd ab, der immer stärker und stärker wird, bis endlich die Grenze der Zersetzung erreicht ist und unter einer klaren Lösung ein dicker gelatinöser Niederschlag sich befindet. Es lag nahe, in diesen Lösungen dieselbe oder eine ähnliche Umwandlung wie in den Tetrachloridlösungen zu vermuten, und zu versuchen, ob der Umwandlungsvorgang sich hier quantitativ verfolgen läſst. Es würde dies sehr leicht sein, wenn es gelänge, den Niederschlag aus den trüben Flüssigkeiten abzufiltrieren. Dies ist aber nach den gewöhnlichen Methoden unmöglich, da er stets durch das Filter läuft.

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 465.

Ganz ausgezeichnete Dienste leistet jedoch hierbei das PUKALLsche Thonfilter.[1] Es gelingt mit diesem, aus den stärkekleisterartigen Flüssigkeiten des Tetrabromides eine reine, klare Lösung abzusaugen. Die Untersuchungsmethode gestaltete sich nun folgendermaſsen: Eine gewisse Menge Zinntetrabromid wurde in Wasser gelöst und die Lösung in einer Flasche stehen gelassen. Sobald die Trübung beginnt, wird ein Teil der Flüssigkeit abgegossen, mittels des PUKALLschen Thonfilters abgesogen, die klare Lösung abpipettiert und in dieser Menge das noch vorhandene Zinn bestimmt. Den Versuchen haften jedoch noch Schwierigkeiten an, die noch nicht ganz überwunden sind, doch lasse ich eine zur vorläufigen Orientierung über den Verlauf der Reaktion, durch welche sich eine Zinntetrabromidlösung allmählich umwandelt, geeignete Serie folgen.

Es wurden 65.7 g festes Zinntetrabromid in 1500 ccm Wasser gelöst. 1 ccm dieser Lösung enthielt somit 0.0118 g Zinn und 0.0320 g Brom = 0.0438 g Tetrabromid, entsprechend 438 dem Molekulargewicht dieser Substanz. Die Brombestimmung bestätigte den Gehalt dieser Lösung. 5 ccm derselben mit 25 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung versetzt ergeben 5 ccm $^1/_{10}$ Rhodanammonlösung zurück. 1 ccm der Lösung enthielt somit 0.0320 g Brom.

Nachdem sich die Lösung zu trüben angefangen hatte, wurde nach bestimmten Zeiten stets ein Teil abfiltriert und im Filtrate 5 ccm mit Zink gefällt, das Zinn in Salzsäure zu Chlorür gelöst und das Chlorür mit $^1/_{100}$ Jodlösung titriert.

Es ergaben auf diese Weise: 5 ccm der Lösung nach 1010 Min. 8.2 ccm $^1/_{100}$ Jod; nach 1430 Min. 7.65 ccm $^1/_{100}$ Jod; nach 1490 Min. 7.3 ccm $^1/_{100}$ Jod; nach 2510 Min. 0.5 ccm $^1/_{100}$ Jod; nach 2870 Min. 0.25 ccm $^1/_{100}$ Jod; nach 3890 Min. 0.15 ccm $^1/_{100}$ Jod und endlich nach 7590 Min. ebenfalls 0.15 ccm $^1/_{100}$ Jod. Hieraus ergiebt sich, daſs die Umwandlung der Tetrabromidlösung, bei welcher das Zinn ausfällt, darin besteht, daſs allmählich aus den Zinnionen Zinnhydroxyd gebildet wird. Legt man dieser Reaktion (als erste Annäherung) die Gleichung unter

$$SnBr_4 + 4H_2O = 4HBr + Sn(OH)_4$$

und nimmt an, daſs alles $Sn(OH)_4$ ausfiele, nachdem die Flüssigkeit damit gesättigt ist, so hätte man, wenn *a* die im Zinntetrabromid vorhandene Menge Zinn bedeutet, *b* die vorhandene Menge

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1159.

Wasser, x die in $Sn(OH)_4$ verwandelte und ausfallende Menge Zinn, k eine Konstante, $\frac{1}{v}$ die Konzentration und t die Zeit:

$$\frac{k(a-x)b^4}{v^5} = \frac{1}{v}\frac{dx}{dt},$$

daraus folgt:

$$\frac{dx}{(a-x)} = \frac{k.b^4}{v^4}\cdot dt.$$

Es ist dann unter der Annahme, dafs b als konstant angesehen werden kann:

$$\int\frac{dx}{(a-x)} = \frac{k.b^4}{v^4}\cdot t + C,$$

wo C eine Integrationskonstante ist.

Hieraus ergiebt sich:

$$\log\frac{1}{(a-x)} = \frac{k\,b^4\,t}{v^4} + C.$$

Da nun, wenn $t=0$ auch $x=0$ ist, so ist, wenn dies in obige Gleichung eingesetzt wird:

$$\log\frac{1}{a} = 0 + C,$$

und bei Subtraktion dieser Gleichung von der vorigen

$$\log\frac{a}{a-x} = \frac{k\,b^4\,t}{v^4}.$$

Das Resultat ist dann

$$\frac{1}{t}\cdot\log\frac{a}{a-x} = \text{konst.}$$

In der That stimmen die analytischen Daten der Zersetzung einigermafsen zu dieser Annahme.

1 ccm der Zintetrachloridlösung enthält nach

0 Min.	0.01180 g Sn	—
1010 „	0.0009676 g Sn	$k=0.001071$
1430 „	0.0009027 g Sn	$k=0.000781$
1490 „	0.0008614 g Sn	$k=0.000763$
2510 „	0.0000590 g Sn	$k=0.000885$
2870 „	0.0000295 g Sn	$k=0.000906$
3890 „	0.0000177 g Sn	$k=0.000726$
7590 „	0.0000177 g Sn	—

Nur die erste Konstante ist bedeutend gröfser als die anderen, sie umfafst aber eine Periode der Reaktion, in der noch nicht alles umgewandelte Zinn ausfällt. Die obige Reaktionsannahme ist jedenfalls nur im grofsen und ganzen richtig, es gehen hier noch Nebenumwandlungen vor sich.

Das Resultat dieser Mitteilung ist, dafs die Isomerie der beiden Zinnsäuren nicht in dem Grade der Hydratation gesucht werden darf, sondern andere Ursachen hat. In den wässerigen Lösungen der (normalen) *a*-Zinnsäure, in Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure (die mit Lösungen von Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid identisch sind) vollzieht sich eine allmähliche Umwandlung dieser Säure in die Meta- oder *b*-Zinnsäure. Es findet in diesen Lösungen eine Abnahme der Zinnionen statt, indem gleichzeitig Zinnhydroxyd ausgeschieden wird. Versuche, welche sich auf die gleichzeitige Änderung der elektrolytischen Leitfähigkeit dieser Lösungen beziehen, sind abgeschlossen. Ich werde dieselben demnächst mitteilen.

Göttingen, Chemisches Universitätslaboratorium, Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1895.

Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen.

Von

ALFRED WERNER.

IV. Mitteilung.

I. Theorie der Oxysalze.

In der dritten Mitteilung[1] wurde auf die Thatsache hingewiesen, dafs gewisse charakteristische Eigenschaften, der vom Typus $(MA_4)X_2$ sich ableitenden Metallammoniaksalze, in ganz ähnlichen Erscheinungsformen bei einer bestimmten Klasse von Valenzverbindungen, nämlich bei den sauerstoffhaltigen Säuren, wiederkehren. Ich zog aus dieser Übereinstimmung den Schlufs, dafs die Zusammensetzung der Verbindungstypen, der scheinbar ohne jede Beziehung zu einander stehenden Verbindungsklassen, durch dasselbe Gesetz geregelt werden müsse. In der früheren Mitteilung wurde nur die zu Tage tretende allgemeine Gesetzmäfsigkeit erörtert, weil die Beleuchtung der Ursache derselben erst im Zusammenhang mit einer allgemeinen Theorie der Molekülverbindungen ihre volle Bedeutung erlangen konnte.

Dies im Einzelnen klar zu legen, ist der Zweck der folgenden Entwickelungen.

Durch unsere modernen theoretischen Anschauungen über den Aufbau der chemischen Moleküle ist in Anlehnung an unsere heutige Systematik und Nomenklatur der chemischen Verbindungen, die zwischen Säuren und Salzen eine scharfe Grenze ziehen, nach und nach folgende Definition der Salzbildung entwickelt worden.

„Salze sind Verbindungen, die aus Säuren durch Ersatz der sauren Wasserstoffatome durch Metallatome entstehen."

Es ist klar, dafs diese Definition im wissenschaftlichen Sinne gar keine Definition der Salzbildung ist, denn da die Säure an sich schon ein Salz darstellt, nämlich das Salz des Wasserstoffs, so ist der obige Satz blofs eine Umschreibung der Bildung eines Salzes aus einem anderen.

Diese Auffassung der Salze, die alle Betrachtungen auf das Salz des Wasserstoffes zurückführt, ist nicht immer die mafsgebende

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 189.

gewesen. Die Definition lautete früher: Ein Salz bildet sich durch Vereinigung einer Base mit einer Säure. Unter Base und Säure verstand man die basischen und sauren Oxyde und nahm an, dafs sich dieselben in Wasser als solche auflösen, oder doch wenigstens in wässeriger Lösung als solche reagieren. Diese ältere Auffassung der Salzbildung würde in unserer heutigen Ausdrucksweise folgendermafsen lauten: Die Salze entstehen durch Vereinigung sauer und basisch wirkender Oxyde. Letztere Definition kann, weil zwei Oxyde nie gleichen elektrochemischen Charakter besitzen, auch folgendermafsen ausgedrückt werden: Ein Sauerstoffsalz entsteht durch Vereinigung zweier Oxyde. Sie scheint mir die einzige eindeutige Definition der Salzbildung zu sein. Nach der früheren dualistischen Betrachtungsweise wurde dieselbe in ein bestimmtes Formelkleid gebracht: $O_3S.OH_2$; $O_3S.OCa$; $O_2Si.OK_2$ etc. Auf dem Boden der Valenzlehre hat diese ältere, sich eng an die Thatsachen anschliefsende Definition der Salzbildung dadurch eine eigentümliche Modifikation erfahren, dafs man die Frage nach der Ursache dieser Vereinigung und der Art, wie sie erfolgt, beantworten zu können glaubte.

Den Grund für die Vereinigung der Oxyde zu Salzen erblickt die Valenzlehre in der Tendenz oder zum mindesten in der Fähigkeit sogenannter doppeltgebundener Sauerstoffatome, in Hydroxylgruppen oder substituierte Hydroxylgruppen überzugehen.

Dafs dadurch den Verbindungen der zweiwertigen Metalloïde und speziell den Sauerstoffverbindungen eine Sonderstellung angewiesen wird, liegt auf der Hand, denn bei den Verbindungen einwertiger Elemente, z. B. den Chloriden, ist eine solche Tendenz, respektive Fähigkeit überhaupt ausgeschlossen. Eine Analogie zwischen der Vereinigung zweier Oxyde zu einem Salz und der Vereinigung zweier Chloride zu einem Doppelchlorid ist nach dieser theoretischen Vorstellung nicht zu erwarten. Diese Analogie besteht aber dennoch in ganz bedeutendem Mafse, was durch die zahlreichen Versuche zur Unterbringung der Haloïddoppelsalze in das Valenzsystem genügend bewiesen wird.

Die erste Frage, die uns deshalb hier beschäftigen soll, ist die folgende: Ist die Fähigkeit zur Bildung von Hydroxylgruppen das mafsgebende Moment, welches die Vereinigung der Oxyde zu Salzen bedingt? —

Ich glaube, die Thatsachen geben auf diese Frage eine entschieden verneinende Antwort. Um die Entwickelungen zu verein-

fachen, werden wir zunächst stets das Wasser als eines der sich verbindenden Oxyde betrachten.

Es ergiebt sich dann zunächst, dafs das Wasser sich nicht nur mit den Oxyden vereinigt, sondern ganz in derselben Weise auch mit Chloriden, Jodiden und anderen Verbindungen. Wie wir uns solche Verbindungen atomistisch zu erklären haben, ist vor der Hand nicht in Betracht zu ziehen, denn wenn man von einer bestimmten theoretischen Ansicht ausgehend, gleich a priori eine Scheidewand zwischen den nach ganz analogen Verbindungsprozessen entstehenden chemischen Verbindungen aufstellen wollte, so wäre damit überhaupt die Erklärung der verschiedenen Verbindungen auf einheitlicher Basis ausgeschlossen.

Alle Verbindungen, die aus irgend einem Molekül und Wasser durch Addition entstehen, können wir mit dem gemeinsamen Namen Hydrate bezeichnen und in eine Klasse zusammenstellen.

Wollte man aber nun in der Hinsicht einen Unterschied zwischen der Bildung von Hydraten von Oxyden und der Bildung von Hydraten anderer Verbindungen, z. B. von Chloriden, Fluoriden etc. aufstellen, dafs man die Bildung der Oxydhydrate auf die Hydroxylbildung zurückführte, so würde sich aus dem thatsächlichen Verhalten der Verbindungen ein solches Vorgehen als nicht gerechtfertigt erweisen.

Ich habe schon in der letzten Mitteilung auf das sonderbare Verhalten der Oxyde RuO_4 und OsO_4 aufmerksam gemacht und die Eigenschaft derselben hervorgehoben, trotz der vier Sauerstoffatome dennoch nicht als Säureanhydride zu wirken, sondern geradezu neutrale Körper zu repräsentieren. Wenn die Tendenz zur Bildung von Hydroxylgruppen für die Wasseranlagerung das mafsgebende Moment wäre, so müfste sich dieselbe doch gewifs bei diesen sauerstoffreichsten Oxyden in der auffallendsten Weise zeigen, was gar nicht der Fall ist.

Aber noch eine zweite Thatsache deutet darauf hin, dafs die Bildung von Hydroxylgruppen die Bedingung der Vereinigung von Wasser mit Oxyden nicht in sich schliefst. In der That, wenn dies so wäre, so könnte man gar nicht einsehen, warum die Schwefelsäure nicht auch als H_4SO_5 vierbasisch, die Phosphorsäure als H_5PO_5 fünfbasisch wirkt; es wäre nicht einzusehen, warum die Zahl vier eine wichtige Grenzzahl der Sauerstoffatome in den Säuren, ganz unabhängig von der Anzahl vorhandener Hydroxylgruppen darstellt und warum diese Zahl übereinstimmt mit der Zahl der in den

Oxyden RuO_4 und OsO_4 vorhandenen Sauerstoffatomen, d. h. mit der Zahl der Sauerstoffatome in den Oxyden, die überhaupt kein Wasser anlagern.

Die Fähigkeit der Sauerstoffatome der Oxyde in Hydroxylgruppen überzugehen kann nach alledem nicht die bedingende Ursache der Salzbildung sein, sie kann vielmehr nur eine nebensächliche, sekundäre Erscheinung sein, die bei der Hydratbildung oft gleichzeitig auftritt.

Wir müssen deshalb zur Erklärung der Vereinigung der Oxyde nach einer anderen Ursache suchen, und diese Ursache mufs einen viel allgemeineren Charakter darbieten als die oben zurückgewiesene, denn sie soll nicht nur die Vereinigung der Oxyde zu salzartigen Verbindungen in Betracht ziehen, sondern gleichzeitig die ganz analogen Verbindungen der Fluoride $(SiFl_6)H_2$, der Chloride $(PtCl_4)K_2$ etc. in enge Beziehung zu den Sauerstoffverbindungen bringen. Diese Erklärung auf dem Boden der heutigen Valenzlehre entwickeln zu wollen erscheint mir um so weniger möglich, als gerade in der Valenzlehre die Trennung der Chloro-, Bromosalze etc. von den Sauerstoffverbindungen ihre Hauptstütze gefunden hat.

Wir müssen infolgedessen versuchen, diese Erklärung auf anderer Grundlage zu entwickeln und die dabei zuerst in Betracht kommende Erklärung wird durch die für die Konstitution der Molekülverbindungen mafsgebenden Gesichtspunkte gegeben. —

Erinnern wir uns der beiden, früher von mir besprochenen Hauptklassen von Molekül-(Koordinations-)verbindungen. Die erste Klasse wurde durch ein räumliches Radikal (MR_6), die zweite Klasse durch ein planes Radikal (MR_4) charakterisiert. An Stelle von R haben wir bei den früheren Betrachtungen stets nullwertige Moleküle oder einwertige Radikale eingeführt; wir müssen deshalb, wenn wir die entwickelten Koordinationsformeln auf Sauerstoffverbindungen ausdehnen wollen, zunächst folgende allgemeinere Frage beantworten: Beanspruchen zweiwertige Atome, entsprechend ihrer in Bezug auf einwertige Atome zweimal so grofsen Wertigkeit, auch zwei Koordinationsstellen, oder besetzen dieselben nur eine?

Die Beantwortung dieser Frage, welche in vieler Hinsicht von grundlegender Bedeutung ist, mufs durch Betrachtung der empirischen Zusammensetzung von bestimmten, solche zweiwertige Metalloide enthaltenden Verbindungen, möglich werden. Beansprucht ein zweiwertiges Atom zwei Koordinationsstellen, so müssen die den Radikalen (MR_6) (R ein einwertiges Atom) entsprechenden Komplexe

mit einem zweiwertigen Atom, nach der Formel $\left(M\frac{X}{Y}{}_4\right)$ zusammengesetzt sein, d. h. die höchste normale Typenformel des Radikals mufs $\left(M\frac{A}{A'}{}_4\right)$ sein.

Besetzt dagegen das zweiwertige Atom nur eine Koordinationsstelle, so werden die dem Radikal MX_6 entsprechenden höchsten Verbindungstypen durch das Schema $M\frac{X}{Y}{}_5$ dargestellt werden.

Folgendes Thatsachenmaterial liegt vor:

$(VFl_6)K_3$; $\left(V{}^{O}_{Fl_5}\right)K_2$; $\left(V{}^{O}_{Fl_5}\right)(NH_4)_2$; $\left(Mo{}^{O}_{Fl_5}\right)(NH_4)_2$; $\left(Nb{}^{O}_{Fl_5}\right)(NH_4)_2$

$\left(W{}^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_2$; $\left(Mo{}^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_2$; $\left(Nb{}^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_3$; $\left(V{}^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_3$

$\left(W{}^{O_2}_{Fl_3}\right)(NH_4)_3$; $\left(Mo{}^{O_2}_{Fl_3}\right)(NH_4)_3$

$\begin{pmatrix} O_2 \\ VFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}$ Zn 6 aq; $\begin{pmatrix} O_2 \\ WFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}(NH_4)_2$; $\begin{pmatrix} O_2 \\ MoFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}K_2$; $\begin{pmatrix} \text{vi } O_2 \\ MoFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}K$;

$\begin{pmatrix} O_2 \\ MoFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}NH_4$.

Es ergiebt sich aus diesen, zwar nicht sehr zahlreichen, aber äufserst charakteristischen Beispielen mit voller Schärfe, dafs auch zweiwertige Atome, speziell Sauerstoff an einem anderen Atom nur eine Koordinationsstelle besetzen. Dafs dieses Verhalten nicht auf Sauerstoff beschränkt ist, zeigt die Übereinstimmung folgender interessanten, in neuester Zeit von Péchard[1] entdeckten Verbindungen.

$\left(Mo{}^{O_2}_{Cy_4}\right)K_2$ (blaue Nadeln), $\left(Mo{}^{S_2}_{Cy_4}\right)K_2$ (schwarze Nadeln).

Die Erkenntnis, dafs auch mehrwertige Atome an anderen Atomen nur eine Koordinationsstelle besetzen, bildet den wesentlichsten Ausgangspunkt unserer weiteren Entwickelungen. Erwägen wir dieselbe gleichzeitig mit der in der letzten Mitteilung erörterten Übereinstimmung der Typenformel der Salze $(SO_4)H_2$ mit der Formel der Metallammoniaksalze $(Pt[NH_3]_4)Cl_2$ und gleichzeitig mit der in dieser Abhandlung abgeleiteten Folgerung, dafs die Bildung der Salze nicht in der Fähigkeit der Sauerstoffatome in Hydroxylgruppen überzugehen, zu suchen ist, so kommen wir zum Schlufs, dafs die Bildung der Sauerstoffsalze auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist, wie die Bildung der sogenannten Koordi-

---

[1] *Compt. rend.* 118, 804—807.

nationsverbindungen, d. h. wir kommen zum Schlufs, dafs die Sauerstoffsalze primäre Molekülverbindungen sind.

In der That, wenn die Bildung z. B. von Schwefelsäure aus SO_3 und H_2O nicht in der Tendenz zur Bildung von Hydroxylgruppen zu suchen ist, so mufs sie sich in dem Bestreben des Schwefelatoms, die in der Ebene noch freie vierte Koordinationsstelle besetzt zu haben, vorfinden; der primäre Bildungsvorgang der Schwefelsäure ist dann folgender:

$$\begin{array}{c} O \\ OS + OH_2 \\ O \end{array} = \begin{array}{c} O \\ OSOH_2, \\ O \end{array}$$

d. h. ein ähnlicher Procefs, wie z. B. die Bildung der Goldchlorwasserstoffsäure

$$\begin{array}{c} Cl \\ Cl\,Au + ClH \\ Cl \end{array} = \begin{array}{c} Cl \\ Cl\,Au\,ClH. \\ Cl \end{array}$$

und analog folgenden Vereinigungen, welche Zwischenstufen zwischen den erwähnten zwei einfachen Fällen darstellen.

$$\begin{array}{c} O \\ OCr \\ O \end{array} + ClK = \begin{array}{c} O \\ OCr\,ClK \\ O \end{array}$$

und

$$\begin{array}{c} Fl \\ FlAl \\ Fl \end{array} + O\begin{array}{l} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} Fl \\ FlAlO(C_2H_5)_2. \\ Fl \end{array}$$

Auf diese letzteren Reaktionen werden wir noch zu sprechen kommen.

Genau wie diese auf ganz analogem Wege entstehenden Verbindungen primär Molekülverbindungen sind, von denen nur einzelne in Valenzverbindungen übergehen können und auch dann oft nur schwierig in solche übergehen, genau ebenso ist die Schwefelsäure primär eine Molekülverbindung, die sich nur dadurch auszeichnet, dafs, bedingt durch die Zweiwertigkeit des Sauerstoffs und die leichte Beweglichkeit des Wasserstoffs, die Umlagerung in die reine Valenzverbindung leicht erfolgt.

$$\begin{array}{c} O \\ OSOH_2 \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ \Vert \\ O{=}S{-}OH. \\ | \\ O \\ H \end{array}$$ [1]

[1] Es erscheint nicht unmöglich, dafs auch bei Sauerstoffverbindungen in einzelnen Fällen die primären Molekülverbindungen als solche gefafst werden können.

Aber dieser Übergang bedingt nicht die Vereinigung von SO_3 und H_2O, sondern er ist nur ein sekundärer Vorgang.

Die hier am Beispiel der Schwefelsäure entwickelten Gesichtspunkte finden ihre natürliche Übertragung auf die Bildung sämtlicher Sauerstoffsalze. Was für SO_3 gilt, hat dieselbe Bedeutung für alle anderen sauren Oxyde; was für Wasser entwickelt wurde, findet Anwendung auf alle anderen basenbildenden Oxyde.

Infolgedessen erscheint die Bildung der Salze nur als ein Spezialfall der Vereinigung zweier einfacher Moleküle zu einer Verbindung höherer Ordnung und derselbe folgt den allgemeinen Gesetzen, welche die Bildung von Molekülverbindungen regeln.

Die überwiegende Zahl der Sauerstoffsalze entspricht der zweiten Klasse von Koordinationsverbindungen, d. h. der Klasse mit planen Radikalen (MA_4). Die Thatsache, dafs die Oxyde RuO_4 und OsO_4 sich mit Wasser nicht zu Säurehydraten vereinigen, wird infolgedessen viel weniger rätselhaft. Die Bildung von Sauerstoffsalzen, welche einer höheren Typenformel entsprechen, also z. B. einer solchen mit dem Radikal (MA_6) tritt nämlich nur höchst selten ein. Die Überjodsäure scheint das einzige, einigermafsen sicher gestellte Beispiel zu sein und zwar als $H_5(JO_6)$ und $Ba_5(JO_6)_2$. Nachdem nun durch die hier durchgeführten Entwickelungen die Schranke, die bis jetzt zwischen den Sauerstoff-, Sulfo-, Seleno- und Tellurosalzen einerseits und den Fluoro-, Chloro-, Bromo- und Jodosalzen andererseits trennend aufgerichtet war, im Prinzip beseitigt ist, erscheint es von Wert, durch eine möglichst vollständige Zusammenfassung der verschiedenen Einzelentwickelungen die Theorie der Konstitution der Molekülverbindungen einheitlich als Ganzes darzulegen.

II. Theorie der Molekülverbindungen.

Einleitung.

In meinen früheren Untersuchungen über Metallammoniaksalze habe ich aus einigen augenfälligen Beziehungen, die zwischen diesen Verbindungen und den Halogendoppelsalzen bestehen, den Schlufs gezogen, dafs in gewissen Verbindungstypen der ersteren Klasse mehr Radikale mit bestimmten Metallatomen in direkter Bindung stehen müssen, als dies nach der Valenzlehre zu erwarten ist.

Diese wichtige Schlufsfolgerung mufste, um ihre volle Einwirkung auf unsere Vorstellungen von der Konstitution dieser und

vieler anderer Verbindungen ausüben zu können, durch entscheidende experimentelle Beweise eine sichere wissenschaftliche Grundlage erhalten.

Ich glaube, in Gemeinschaft mit MIOLATI diese Beweisführung endgültig durchgeführt zu haben.

Wir haben bis jetzt folgende fünf Verbindungen aufgefunden, bei denen die elektrische Leitfähigkeit zwischen $n = 0$ bis $n = 6$ schwankt.

$Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{Cl_2}$; $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{Cl_4}$ in zwei isomeren Formen; $Co\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_3}{(NO_2)_3}$ in zwei isomeren Formen.

Da die Leitfähigkeit von Salzen mit einem negativen Ion etwa 100 beträgt, so mufs angenommen werden, dafs die erwähnten Verbindungen eine elektrolytische Dissoziation in wässeriger Lösung überhaupt nicht erleiden. Der sich aus dieser Thatsache ergebende Schlufs, dafs sämtliche negative Radikale in den erwähnten Verbindungen direkt mit dem Metallatom verbunden sind, bedingt unmittelbar die weitere Folgerung, dafs auch die anderen zum Molekül gehörigen Radikale (NH_3) direkt an das Metallatom gekettet sind.

Eine wichtige Stütze findet diese Anschauung in den einfachen genetischen Beziehungen, welche die hier erwähnten Verbindungen als Glieder einer die basischen Metallammoniaksalze mit den sogenannten Halogendoppelsalzen verbindenden Übergangsreihe erscheinen lassen, wie dies früher ausführlich entwickelt wurde.

Es bleibt uns somit kein anderer Ausweg übrig, als in bestimmter Hinsicht von der heutigen Valenzlehre abzusehen, respektive eine Ergänzung derselben anzubahnen.

Die Lehre von der Valenz der Atome ist in ihrer heutigen Form in einem Sinne zu ausschliefslich.

Die Annahme, dafs nur die Valenzzahlen den Aufbau, auch der kompliziertesten Moleküle regeln, und dafs, sobald diese Zahlen nicht mehr ausreichen, der Aufbau komplexerer Moleküle durch Bildung bestimmter Atombindungen unmöglich wird, ist ein Gesichtspunkt, der zwar für die reinen Kohlenstoffverbindungen meistens genügt, dessen Übertragung auf die Verbindungen der anderen Elemente jedoch einen viel zu engen Gesichtskreis ergiebt. Wir müssen diese spezielle Annahme fallen lassen und das Gebiet der möglichen Atombindungen wesentlich erweitern, wenn die Konstitution der zahlreichen Molekülverbindungen unserem Verständnis näher gerückt werden soll.

Ich stelle deshalb als Ausdruck eines neuen, aus den oben erwähnten Thatsachen sich ergebenden Prinzips folgenden Satz auf: Auch dann, wenn nach der Valenzzahl zu schliefsen, das Bindevermögen bestimmter Atome erschöpft erscheint, besitzen dieselben trotzdem in vielen Fällen noch die Fähigkeit, sich unter Bildung ganz bestimmter Atombindungen am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen.

Nehmen wir dieses Prinzip an, d. h. sehen wir davon ab, in den Valenzzahlen das Mafs der den Atomen möglichen Atombindungen zu erblicken, so ist es klar, dafs wir uns zunächst der Beantwortung der Fragen, welche Zahl die Grenze der einem Atom möglichen Atombindungen angiebt und durch was diese Grenzzahl bedingt wird, zuwenden müssen.

A. Die Koordinationszahl.

Durch die früheren Entwickelungen ist dargelegt worden, dafs sich aus der vergleichenden Betrachtung einer grofsen Anzahl von Molekülverbindungen der unabweisbare Schlufs ergiebt, dafs viele Elemente, unabhängig von ihren wechselnden Valenzverhältnissen und sonstigen abweichenden Eigenschaften dadurch in nahe Beziehung zu einander kommen, dafs sie in einer grofsen Anzahl von Verbindungen stets eine gewisse Molekülform als Grenztypus anstreben.

Dieser Grenztypus charakterisiert sich durch, in bestimmter Hinsicht übereinstimmende, in den Verbindungen der betreffenden Elemente auftretende Radikale. Die Übereinstimmung der letzteren zeigt sich in der Zusammensetzung in der Weise, dafs allgemein mit einem Metallatom dieselbe Anzahl anderer Atome oder Atomgruppen verbunden sind, je nach der Verbindungsklasse sechs oder vier. Als weitere wichtige Thatsache ergiebt sich dann aus den Beziehungen solcher Verbindungen mit übereinstimmenden Radikalen, dafs in den betreffenden Radikalen sämtliche sechs respektive vier Atome oder Atomgruppen in direkter Bindung mit dem Metallatom stehen müssen.

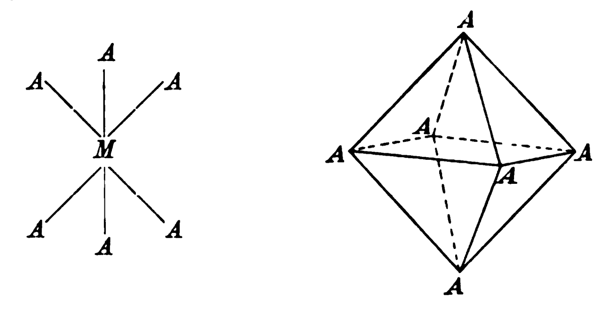
Diese Annahme, die ja a priori vielleicht manche Opposition erregen könnte, verliert ihre Fremdartigkeit, sobald man versucht sich durch objektive Betrachtung der chemischen Verbindungen von dem bisherigen starren Valenzschema einigermafsen frei zu machen.

Wir wollen hier zunächst die Verbindungen mit dem Radikal

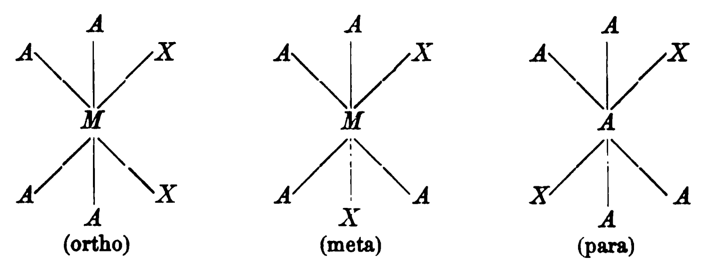
(MA_6) betrachten. Die Zahl der diesem Grenztypus entsprechenden Verbindungen zählt nach Tausenden und dieselben leiten sich von einer grofsen Anzahl von Elementen ab.

Die Frage nach der Anordnung der sechs, mit dem Metallatom verbundenen Radikale ist eine fundamentale und soll uns in erster Linie beschäftigen.

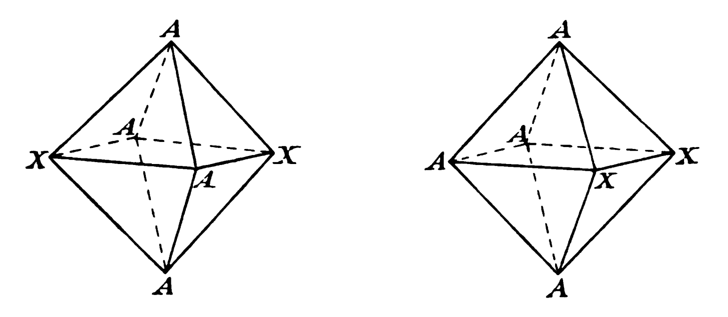
Zwei Auffassungen sind die nächstliegenden 1. die Annahme einer planen Lagerung und 2. die Annahme einer symmetrischen (oktaedrischen) Lagerung im Raume.



Bei Annahme einer planen Anordnung müfsten sich genau wie beim Benzol drei Isomere der Formel $\left(M\frac{A_4}{X_2}\right)$ ergeben:



während bei symmetrisch räumlicher (oktaëdrischer) Verteilung der Gruppen sich nur zwei isomere Verbindungen ableiten lassen.



Die experimentell gefundene Anzahl von Isomeren stimmt mit der letzteren theoretischen Ableitung überein, und da die Annahme der oktaëdrischen Anordnung noch von verschiedenen anderen Gesichtspunkten aus unterstützt wird, so glaube ich, dafs dieselbe der thatsächlichen Konfiguration entspricht.

Ziehen wir den Schlufs aus diesen Betrachtungen, so ergiebt sich folgender Satz: Eine grofse Anzahl von Elementaratomen besitzt die Eigenschaft, mit sechs anderen Atomen in räumlich symmetrischer Anordnung in direkter Bindung zu stehen.

Im Besitze dieser Anschauung greifen wir nun auf die am Schlufs der Einleitung aufgestellten Fragen zurück: „Wodurch wird die Anzahl der Atome und Radikale, welche mit einem Atom in direkter Bindung stehen können, bedingt?"

Folgen wir zunächst folgender Überlegung: Jedes Atom ist ein materieller Punkt mit einem bestimmten Volumen; der Raum um dasselbe in einer ersten Sphäre ist somit beschränkt, und infolgedessen können in demselben nur eine ganze bestimmte Anzahl Atome Platz finden. Wenn wir somit annehmen, dafs dem Zentrumatom die Fähigkeit zukommt, eine gröfsere Anzahl anderer Atome in stabiler Gleichgewichtslage um sich zu gruppieren, so wird bei einer bestimmten Zahl durch die Raumfrage eine Grenze erreicht werden. Die Zahl, die diese Grenze angiebt, bezeichne ich als Koordinationszahl und ich stelle die Hypothese auf, dafs das Auftreten der zahlreichen räumlichen Radikale (MA_6) durch diese Raumzahl seine Erklärung findet, d. h. dafs in der überwiegenden Anzahl der in Betracht kommenden Verbindungen mit Radikalen (MA_6) die Koordinationszahl des Zentrumatoms gleich sechs ist.

Für diese Zurückführung der Koordinationszahl auf eine einfache Raumfrage erscheint mir wesentlich Folgendes bedingend. Es zeigt zunächst die bei den verschiedensten Elementaratomen auftretende übereinstimmende Koordinationszahl, dafs dieselbe nicht bedingt sein kann durch die in den Atomen enthaltenen Energiemengen; die Koordinationszahl ist unabhängig von der Valenzzahl, sie ist nur abhängig von der Gröfse des der Atomsphäre direkt benachbarten Raumes.

Bei dieser Auffassung des Begriffs der Koordinationszahl ist es für denselben natürlich von nebensächlicher Bedeutung ob das betrachtete Atom in bestimmten Einzelfällen zu viel oder zu wenig Energie besitzt, um so viele Atome bestimmter Natur zu ketten, als

Platz haben. Ist mehr Energie vorhanden, so wird sich das gebildete Molekül unter Umständen am Aufbau noch komplexerer Atomkomplexe beteiligen können; ist weniger Energie vorhanden, so wird das betreffende Atom weniger Radikale ketten, als Platz haben, d. h. es werden unvollständige Verbindungstypen (in Bezug auf den Grenztypus) auftreten.

Die Koordinationszahl ist von diesen wechselnden Verhältnissen unabhängig; sie ist bloſs eine Raumzahl. In welchen Grenzen sie von den bestimmbaren Atomvolumen abhängig ist, kann heute unter keinen Umständen schon eingehend diskutiert werden.

Nur ein Punkt scheint mit voller Sicherheit klargelegt zu sein, nämlich die Thatsache, daſs die Elemente mit kleinstem Atomvolumen sich dadurch charakterisieren, daſs ihre Koordinationszahl nur vier beträgt. Ich habe früher schon auf Bor, Kohlenstoff und Stickstoff aufmerksam gemacht und es ist nicht unmöglich, daſs sich auch Beryllium und Sauerstoff in dieser Hinsicht anschlieſsen. Daſs das Verhalten dieser Elemente der Auffassung der Koordinationszahl als Raumzahl wesentlich zur Stütze gereicht, liegt auf der Hand, doch will ich auf eine eingehendere Besprechung dieser Beziehungen heute nicht eintreten, weil dieselbe dem Zweck dieser Abhandlung nur indirekt dienen würde.

Viel wichtiger erscheint zunächst die Klarlegung eines anderen Punktes. Ich erwähnte oben die unvollständigen Typen. Es ist nun sofort klar, daſs einem dieser unvollständigen Typen eine spezielle Wichtigkeit zukommt, nämlich demjenigen, der den vollständigen planen Grenztypus in Bezug auf die bis jetzt erörterten räumlichen Typen darstellt.

In der That, genau wie in der Sphäre um das Zentrumatom nur eine ganz bestimmte Anzahl von Atomen Platz finden können und sich hieraus eine räumliche Koordinationszahl ergiebt, genau ebenso werden in ebener Lagerung um das Zentrumatom nur eine bestimmte Anzahl von Atomen mit diesem in direkter Bindung stehen können und diese Anzahl können wir als plane Koordinationszahl bezeichnen.

Die plane Koordinationszahl erscheint in vieler Hinsicht fast ebenso wichtig als die räumliche; die Verbindungen, welche sich auf die erstere zurückführen lassen sind fast ebenso zahlreich als die von der letzteren sich ableitenden.

Daſs die plane Koordinationszahl, welche zur räumlichen Koordinationszahl sechs gehört, gleich vier ist, ergiebt sich sofort bei der

Betrachtung des Oktaëders, und die Verbindungen, die sich auf dieselbe zurückführen lassen, sind oft so wichtig, daſs ich dieselben schon in der ersten Abhandlung eingehend besprechen muſste.

Von Interesse ist aber auch die Bestimmung der planen Koordinationszahl der Atome, welche die räumliche Koordinationszahl vier haben. Ich glaube hierfür in den Thatsachen wichtige Anhaltspunkte zu finden.

Früher wurde gezeigt, daſs in den Radikalen der Sauerstoffsäuren, die sich von Elementen mit der Koordinationszahl sechs ableiten, fast allgemein der Typus (MO_4) zu Tage tritt, wobei die Zahl vier die plane Koordinationszahl angiebt.

Vergleichen wir damit die Säureradikale der Sauerstoffsäuren der Elemente mit der räumlichen Koordination vier, und als wichtigste die Verbindungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs.

Die Kohlensäure entspricht der Formel $(CO_3)H_2$, die Salpetersäure der Formel $(NO_3)H$, d. h. diese Verbindungen enthalten ein Radikal (MA_3).

Sie verhalten sich auch vollständig dementsprechend, stets ist das Bestreben in den Derivaten hervortretend, ein solches Radikal zu enthalten, wie folgende Formeln ohne weitere Erklärung zeigen:

$$\left(\begin{array}{c} O \\ C \\ O\;\;O \end{array}\right)H_2 \qquad \left(\begin{array}{c} O \\ C \\ O\;\;H \end{array}\right)H \qquad \left(\begin{array}{c} O \\ C \\ H\;\;H \end{array}\right)$$

Kohlensäure — Ameisensäure — Formaldehyd

$$\left(\begin{array}{c} O \\ N \\ O\;\;O \end{array}\right)H \qquad \left(\begin{array}{c} O \\ N \\ O\;\;H \end{array}\right)$$

Salpetersäure — Salpetrige Säure.

Wir können hieraus somit schlieſsen, daſs die der räumlichen Koordinationszahl vier entsprechende plane Koordinationszahl gleich drei ist.

Diese Koordinationsbegriffe noch eingehender zu entwickeln, erscheint mir vor der Hand verfrüht; ich glaube in den obigen Darlegungen ihre Bedeutung möglichst klar gelegt zu haben und nur die weitgehende Anwendung, welche dieselben in den nachfolgenden Betrachtungen finden werden, hat mich veranlaſst, diese rein hypothetischen Entwickelungen etwas vollständiger als früher durchzuführen.

B. Allgemeine Theorie der Molekülverbindungen.

Die heute in staunenswerter Weise ausgebildete Lehre der Konstitution der chemischen Verbindungen, die Lehre vom inneren

Bau der Moleküle, ruht auf der Erkenntnis der Wertigkeit der Grundstoffe und hat infolgedessen ein charakteristisches Gepräge angenommen. Sie ist eine Konstitutionslehre der Valenzverbindungen. In grellem Gegensatz zur hohen Entwickelung derselben steht die Entwickelung der Konstitutionslehre der Molekülverbindungen, und zwar hauptsächlich darum, weil sie auf dem Boden der Valenzlehre nicht gedeihen konnte. Diejenigen Molekülverbindnngen, welche die moderne Konstitutionslehre gelegentlich noch berücksichtigt, sind solche, bei denen mit Hilfe von Valenzstrichen eine notdürftige Valenzformel noch aufgestellt werden kann.

Die Zahl der Molekülverbindungen ist sehr grofs; die Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen sind ebenso verworren, als vielfältig.

Abgesehen von den mannigfaltigen Spezialansichten über die Konstitution bestimmter Gruppen derselben (z. B. über die Doppelcyanide, Doppelhalogenide, Hydrate, Metallammoniakverbindungen), zeigen auch die allgemeinen Gesichtspunkte, nach denen die Natur und der Aufbau der Molekülverbindungen beurteilt werden, keine einheitliche Grundlage. Für die Molekülverbindungen des Wassers findet man noch sehr oft die, in der Hervorhebung der Bezeichnung „Krystallwasser“ zu Tage tretende Ansicht vertreten, das Wasser verbinde sich mit dem Metallsalze, um die Ausbildung der Krystalle zu ermöglichen. Durch Bezeichnungen wie: Konstitutionswasser, Halhydratwasser etc. wird die verschiedene Festigkeit einzelner Wassermoleküle hervorgehoben. Dafs aber auch bei der Bildung von Molekülverbindungen bestimmte allgemeinere Bildungsgesetze mafsgebend sind, tritt in einzelnen Gruppen dieser Verbindungen so augenfällig in den Vordergrund, dafs es an Versuchen nicht gefehlt hat, die Ursachen für diese Gesetzmässigkeiten klarzulegen. Alle bis jetzt in dieser Richtung angestellten Versuche schliefsen sich mehr oder weniger eng an die moderne Valenzlehre an; der Erfolg solcher Bestrebungen ist stets nur in dem Sinne eindeutig gewesen, als sich dabei herausstellte, dafs auf diesem Wege eine richtige Lösung des Problems nicht zu finden ist.

In den Fällen, wo eine Gesetzmäfsigkeit bei der Bildung der Molekülverbindungen nicht zu Tage tritt, oder wenigstens bis heute nicht erkannt ist, hat man nach einer solchen auch nicht gesucht; man nimmt an, dafs in diesen Fällen die Vereinigung der einzelnen Moleküle zu Molekülverbindungen ziemlich regellos erfolgt und huldigt speziell für solche Verbindungen noch vielfach der Ansicht,

dafs sich dieselben von den Valenzverbindungen dadurch charakteristisch unterscheiden, dafs bei den letzteren der Zusammenhalt des Moleküls stets auf stabiler Bindung zwischen einzelnen Atomen beruhe, während bei den Molekülverbindungen die Bildung durch einfache Zusammenlagerung verschiedener Moleküle, deren Zusammenhalt aber nicht durch bestimmte atomistische Bindung hervorgebracht wird, erfolge.

Das Bild der Konstitution der Molekülverbindungen, das sich hieraus ergiebt, ist unzweifelhaft ein höchst unklares und in jeder Hinsicht ungenügendes.

Wenn wir uns nun die Aufgabe stellen, eine einigermafsen zufriedenstellende allgemeine Theorie der Konstitution der Molekülverbindungen zu entwickeln, so mufs dies, mit Rücksicht auf die grofse Zahl dieser Verbindungen und ihrer mannigfaltigen Erscheinungsformen, auf sehr breiter Grundlage geschehen. Diese wird zunächst vermittelt durch die klare Erkenntnis der Eigenschaften der zum Aufbau der Molekülverbindungen dienenden Einzelkomplexe, durch eine richtige Auffassung und Beurteilung der einfachen Moleküle.

Genau wie die Entwickelung der Strukturlehre erst dann zu vollständiger Entfaltung gelangen konnte, als man die Eigenschaften der ihr als Bausteine dienenden Elementaratome, speziell in Bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit, vollständig klar erfafst hatte, genau so kann die Entwickelung der Lehre vom Aufbau der Molekülverbindungen nur dann mit Erfolg angebahnt werden, wenn die Eigenschaften der einfachen Moleküle, auch hier wieder in Bezug auf ihre weitere Verbindungsfähigkeit, in klarer Weise erkannt sind.

Damit eine solche Erkenntnis sich Bahn brechen kann, ist die erste Bedingung die, überhaupt zu wissen, welche Verbindungen (Moleküle) eigentlich als einfache Moleküle zu bezeichnen sind, und welche als Molekülverbindungen aufzufassen sind. Wir müssen Klarheit darüber erlangen, in welcher Weise sich successive immer komplexere Verbindungstypen aufbauen: durch Vereinigung von Atomen zunächst Verbindungen, die wir Verbindungen erster Ordnung nennen können, durch Vereinigung von Verbindungen erster Ordnung solche zweiter Ordnung etc., und andererseits müssen wir dazu gelangen, die einzelnen Verbindungen mit Sicherheit in ihre diesbezüglichen Gruppen einreihen zu können.

Dafs dies beim heutigen Stand unseres theoretischen Lehrgebäudes, speziell in der anorganischen Chemie, viel schwieriger ist

als es a priori erscheinen konnte, glaube ich im ersten Kapitel eingehend dargelegt zu haben.

1. Die Verbindungen erster Ordnung.

Abgesehen von der Vereinigung zweier oder mehrerer gleicher Elementaratome zu Elementarmolekülen, ist der einfachste Fall eines chemischen Moleküls der, dafs Atome zweier verschiedener Elemente zusammengetreten sind zur Bildung des Moleküls einer chemischen Verbindung, z. B. $NaCl$, KFl, K_2O, K_2Te. Um solche einfache Verbindungen eindeutig zu bezeichnen, ist man für viele Klassen derselben schon übereingekommen, ein bestimmtes Nomenklaturprinzip anzuwenden. Dasselbe beruht darin, dafs man dem Namen des positiveren Elementes den Namen des negativeren mit der Endung id anschliesst, z. B. Kaliumjodid, Natriumsulfid etc.

Die vollständige Durchführung dieses Nomenklaturprinzips würde grofse Vorteile bieten, besonders wenn diese Namengebung noch dadurch eindeutiger gemacht würde, dafs jeweilen vor den Namen des negativen Elementes die Anzahl der von demselben im Molekül sich vorfindenden Atome eingeschaltet würde, z. B. PCl_3 Phosphortrichlorid, $FeCl_2$ Eisendichlorid, $FeCl_3$ Eisentrichlorid, CCl_4 Kohlenstofftetrachlorid etc.

Nach dieser Nomenklatur ist die Natur des negativsten Elementes der für die Systematik wichtigste Teil des Moleküls,[1] und die einfachen Verbindungen zerfallen hiernach in Klassen, die wir folgendermafsen bezeichnen: Fluoride, Chloride, Oxyde (Oxide), Selenide, Phosphide, Antimonide (Stibide), Karbide, Boride, Hydrargyride etc.

Die binären Verbindungen können, wenn einzelne der Elementaratome mit gleichen Elementaratomen durch Valenzen verbunden sind, zu komplexeren Molekülen werden, z. B. $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ etc.; um unsere Entwickelungen zu vereinfachen, werden wir hier von solchen Verbindungen $\begin{matrix} H{-}O \\ | \\ H{-}O \end{matrix}$, $\begin{matrix} H_2N \\ | \\ H_2N \end{matrix}$ etc. absehen; diese und ähnliche Verbindungen repräsentieren Doppel- respektive Polysysteme in Bezug auf

[1] Dafs man sich auch das entgegengesetzte System bilden könnte, liegt auf der Hand, das gewählte bietet aber grofse Vorteile.

die einfachen Atomsysteme, bei denen eine solche Bindung zwischen gleichen Elementaratomen nicht auftritt.

Da sowohl die positiven als auch die negativen Atome, die die einfachen Moleküle zusammensetzen, nicht nur einwertig, sondern auch mehrwertig sein können, so können dieselben gleichzeitig mit der Natur nach verschiedenen Elementaratomen verbunden sein, wodurch Verbindungen entstehen können, die, obwohl den einfachsten Verbindungsformen entsprechend, dennoch aus mehr als zwei Elementen bestehen, z. B. $C{}^{Cl_2}_{Br_2}$ Kohlenstoffdibromodichlorid; $P{}^{Cl_3}_{Br_2}$ Phosphordibromotrichlorid; $C\langle{}^{O}_{S}$ Kohlenstoffoxysulfid; $O\langle{}^{Na}_{H}$ Wasserstoffnatriumoxyd (Natriumhydroxyd); $N\begin{matrix}-H\\-H\\-Na\end{matrix}$ Natriumdiwasserstoffnitrid (Natriumamid) etc.

Man könnte solche Verbindungen als abgeleitete, gemischte Verbindungstypen bezeichnen, im Gegensatz zu den vorher besprochenen einfachen Verbindungstypen.

Alle hier erwähnten Verbindungstypen fasse ich unter den allgemeinen Ausdruck: Verbindungen erster Ordnung zusammen; für sie alle bilden die Valenzzahlen der Elementaratome die Grundlage, durch die ihre Zusammensetzung geregelt wird.

Wir wollen nun versuchen, uns über diese Verbindungen einen allgemeinen Überblick zu ermöglichen.

„Der Sauerstoff ist sozusagen der Mittelpunkt, um welchen sich die ganze Chemie dreht,“ mit diesem Satz hat Berzelius den grofsen Einflufs charakterisiert, den die Erforschung der Verbindungen dieses Elementes in der ersten Entwickelungsperiode unserer Wissenschaft ausgeübt hat. Dieser Einflufs ist bis heute ein mafsgebender geblieben und es möge deshalb die Besprechung der Sauerstoffverbindungen an die Spitze gestellt werden.

Ein Oxyd ist die Vereinigung von Sauerstoff mit einem zweiten Element. Z. B. K_2O, MgO, P_2O_5, H_2O, SO_3, MO_3 etc.

Während nun nach der Valenzlehre in allen diesen Molekülen sowohl der Sauerstoff, als auch die anderen Elementaratome als vollständig abgesättigt erscheinen, d. h. unfähig sind, weitere bestimmte Atombindungen einzugehen, zeigen sich dieselben nach unseren früheren Entwickelungen noch befähigt, am Aufbau komplexerer Moleküle, unter Bildung bestimmter Atombindungen, teilzunehmen.

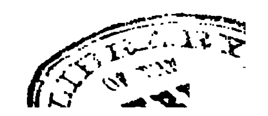
$$\overset{O}{\underset{O}{O\,M}}+OH_2 = \overset{O}{\underset{O}{O\,M}}\ldots OH_2.$$

Durch diese den Atomen, in diesem speziellen Fall dem abgesättigten Sauerstoff zugesprochene, weitere Bindefähigkeit für andere, ebenfalls scheinbar abgesättigte Atome, wird die Bildung der Molekülverbindungen bedingt. Wie weit in den einzelnen Fällen diese Bindefähigkeit geht, mufs durch das Experiment entschieden werden. Durch die Raumfrage wird jedoch anscheinend in vielen Fällen ein gewisser Grenzwert bestimmt. Da wir sehr oft in den Fall kommen werden, bei der Unzulänglichkeit des anorganischen Materials auch organische Verbindungen in unsere Betrachtungen aufzunehmen, so mögen die wichtigsten derselben in der folgenden Übersicht Erwähnung finden. Bei diesen organischen Verbindungen spielt stets nur das die Kohlenstoffradikale verbindende fremde Atom die für uns mafsgebende Rolle, der kohlenstoffhaltige Rest hat als solcher nur untergeordnete Bedeutung.

Alle einfachen Oxyde einzeln aufzuführen hätte keinen Zweck, es mögen nur die wichtigsten organischen Erwähnung finden: $(CH_3)_2O$, $(C_2H_5)_2O$, $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>O$, $\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\!\!>C=O$, $\begin{matrix}C_6H_5\\H_5C_2O\end{matrix}\!\!>C=O$. Die Sulfide, Selenide und Telluride sind die nächsten Verwandten der Oxyde. K_2S, Na_2S sind basische (positive), As_2S_3, CS_2 sind saure Sulfide. Wegen ihrer Beständigkeit sind für uns die organischen Derivate des Schwefels $(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$, $(C_5H_{11})_2S$ etc. von grofsem Wert.

Den Verbindungen der Sauerstoffgruppe schliefsen sich die Halogenide an. Wie dem Sauerstoff, dem Schwefel, dem Selen etc. in den obigen Verbindungen noch die Fähigkeit zur Bildung stabiler Atombindungen zukommt, genau ebenso zeigt diese Eigenschaft das Chlor in den Chloriden, das Brom in den Bromiden und desgleichen Fluor und Jod in den entsprechenden Verbindungen: KCl, KFl, $(NH_4)J$, NH_4Br etc.

Von den organischen Halogenverbindungen werden uns nur wenige beschäftigen, da in ihnen diese Bindefähigkeit nur selten zu Tage tritt. Um so wichtiger sind dagegen die organischen Derivate der Stickstoffgruppe, weil die anorganischen Verbindungen dieser Elemente entweder nur wenig untersucht sind, oder aber so unbeständig sind (unter den Bedingungen, unter denen wir arbeiten), dafs ein Aufbau komplizierterer Verbindungen aus ihnen bis jetzt nur selten durchgeführt werden konnte. Wir werden deshalb in unseren



Entwickelungen allgemein organische Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide, Wismutide gebrauchen und zwar die als Amine, Phosphine, Arsine, Stibine, Wismutine bezeichneten Verbindungen, wobei, wie schon erwähnt, der kohlenstoffhaltige Teil des Moleküls nur insofern von Bedeutung ist, als durch stabile Bindung zwischen ihm und dem Element der Stickstoffgruppe beständige Moleküle gebildet werden, an denen man die wichtigen Eigenschaften eingehend erforschen kann. Es mögen einige wichtigere Verbindungen hier Erwähnung finden:

$\overset{H_2}{\underset{R}{}}N$, $\overset{R_2}{\underset{H}{}}N$, R_3N; als Anhang an die letzteren Verbindungen erscheinen die Nitrile-, das Pyridin und ähnliche Stickstoffkörper: $NC.C_6H_5$, NC_5H_5 etc.

Von den Phosphiden sind speziell die tertiären Phosphine zu erwähnen, und ebenso von den Arseniden die tertiären Arsine, von den Antimoniden die tertiären Stibine, von den Wismutiden die tertiären Wismutine.

Als weitere, wichtige Verbindungsklassen kommen die Karbide in Betracht, deren für uns wichtigste, obwohl etwas komplizierter zusammengesetzte Repräsentanten, wir in den sogenannten metallorganischen Verbindungen finden: $Zn\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$, $Al\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Auf eine eingehendere Besprechung der Verbindungen erster Ordnung einzutreten hätte darum keinen Zweck, weil nur bekannte Thatsachen in etwas anderer Form erörtert würden, das Nachfolgende aber auch ohne diese Entwickelungen verständlich sein wird.

2. Entwickelung der Theorie der Molekülverbindungen.

Wir haben bis jetzt unser Augenmerk dem Beweis, dafs die Oxysalze primäre Molekülverbindungen sind, zugewandt und uns andererseits über die Grundbegriffe, die uns eine Konstitutionslehre der Molekülverbindungen zu entwickeln erlauben, Klarheit verschafft. Die nächste Aufgabe, der wir uns zuwenden müssen, ist die, möglichst klar das Gebiet zu umgrenzen, auf das die neue Theorie der Konstitution der Molekülverbindungen Anwendung findet, und gleichzeitig die Beziehungen klarzulegen, die zwischen den verschiedenen Klassen von Molekülverbindungen bestehen.

Erinnern wir uns der früher von mir entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Metallammoniaksalze, so können wir die

Molekülverbindungen in zwei grofse Klassen einteilen. Um das Prinzip dieser Einteilung klar zu machen, wollen wir einen Augenblick bei den Metallammoniakverbindungen verweilen.

Ausgehend von einem Molekül $Co(NO_2)_3$ (welches in dieser einfachen Form wohl kaum bekannt ist, das wir uns jedoch vorstellen können), lassen sich theoretisch, durch Anlagerung von Ammoniak die Verbindungen $Co{(NO_2)_3 \atop NH_3}$, $Co{(NO_2)_3 \atop (NH_3)_2}$ und $Co{(NO_2)_3 \atop (NH_3)_3}$ ableiten. Sobald sich drei Ammoniakmoleküle angelagert haben, hat diese Art der Bildung von Molekülverbindungen (in Bezug auf das Kobaltatom) eine Grenze erreicht, weil damit die sechs Koordinationsstellen des Kobalts besetzt sind. Die in dieser Weise durch Anlagerung (hier von Ammoniak) entstandenen Verbindungen können wir bezeichnen als Anlagerungsverbindungen. Wesentlich verschieden von der Bildung dieser Verbindungen erfolgt diejenige ammoniakreicherer Substanzen. Bei weiterem Zutritt von Ammoniakmolekülen schieben sich dieselben zwischen den negativen und positiven Rest und bedingen dadurch die Ionisierbarkeit der negativen Säureradikale: $\left(Co{(NH_3)_4 \atop (NO_2)_2}\right)NO_2$, $\left(Co{(NH_3)_5 \atop NO_2}\right)(NO_2)_2$, $(Co(NH_3)_6)(NO_2)_3$.

Verbindungen, welche nach diesem zweiten Bildungsprozefs entstanden gedacht werden können, unterscheiden wir von den ersteren, indem wir sie als Einlagerungsverbindungen bezeichnen.

Wenden wir uns zunächst zur Betrachtung der durch Anlagerung entstehenden Verbindungen.

a) Molekülverbindungen, die durch Anlagerung entstanden sind.

Die wichtigsten Verbindungen, die in diese Klasse gehören, sind die Salze. Ich verstehe aber unter Salzen nicht nur die aus zwei Oxyden durch Vereinigung derselben entstehenden neuen Verbindungen, d. h. die Sauerstoffsalze, sondern auch jene Verbindungen, die durch Vereinigung zweier Fluoride, Chloride, Bromide etc. entstehen und die als Fluoro-, Chlorosalze etc. zu bezeichnen sind. Die Sauerstoffsalze entstehen durch Vereinigung zweier Oxyde:

$$\overset{O}{\underset{O}{OS}} + OK_2 = \overset{O}{\underset{O}{OSOK_2}}.$$

Wie sich aber nun viele solcher Salze von einfachen Oxydmolekülen ableiten, was im ersten Kapitel entwickelt worden ist, so können auch ähnliche Verbindungen von polymeren Oxyden, respektive Säureanhydriden, abstammen. Die Polymerie der Oxyde

braucht jedoch in vielen Fällen nicht auf dem Boden der Valenzlehre erklärt zu werden, weil sie sich durch unsere Betrachtungsweise wesentlich einfacher gestaltet.

Als Beispiele wollen wir folgende Verbindungen näher betrachten: $K_2Cr_2O_7$, $K_2S_2O_7$, $KH(JO_3)_2$, $KH_2(JO_3)_3$.

Genau wie sich zwei verschiedene Oxyde miteinander vereinigen unter Bildung eines Salzes:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{OCr} \\ \mathrm{O} \end{array} + \mathrm{OK_2} = \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{OCrOK_2} \\ \mathrm{O} \end{array}$$

genau so werden sich in bestimmten Fällen auch zwei gleiche Oxyde vereinigen können:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{OCr} \\ \mathrm{O} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{OCr} \\ \mathrm{O} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{OCr.OCr.} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array}$$

Da nun unter Umständen solche polymeren Oxydmoleküle beständig sind, so werden sie auch als spezielle Säureanhydride wirken können.

Das doppelte Chromsäuremolekül ist ein solches Beispiel:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{OCr.OCr} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array} + \mathrm{OK_2} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{OCr.OCr.OK_2} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array} \longrightarrow \underset{\text{Kaliumbichromat}}{(\mathrm{Cr_2O_7})\mathrm{K_2}}.$$

Derselbe Fall wird durch die Pyrosulfate illustriert:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{OS.OS} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array} + \mathrm{OK_2} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{OS.OS.OK_2} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array} \longrightarrow \underset{\text{Kaliumpyrosulfat}}{(\mathrm{S_2O_7})\mathrm{K_2}}.$$

Diese Auffassung der Salze entspricht auch der leichten Bildung der betreffenden Verbindungen aus neutralem Salz und Säureanhydrid:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{K_2O.CrO} \\ \mathrm{O} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{CrO} \\ \mathrm{O} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ \ O} \\ \mathrm{K_2O.CrO.CrO,} \\ \mathrm{O\ \ \ O} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{K_2OSO} \\ \mathrm{O} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{SO} \\ \mathrm{O} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{K_2O.SO.SO.} \\ \mathrm{O\ \ O} \end{array}$$

Daſs die Polymerisation nicht auf die Säureanhydride beschränkt ist, sondern sich auch auf Säuren erstreckt, zeigen folgende Beispiele:

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{K.OJ} \\ \mathrm{O} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{O.J} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{K.O.J.OJ.} \\ \mathrm{O\ \ O} \\ \mathrm{H} \end{array}$$

einfach saures Kaliumjodat

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{KOJ} \\ \mathrm{O} \end{array} + 2\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \mathrm{OJ} \\ \mathrm{O} \\ \mathrm{H} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{O\ \ O\ \ O} \\ \mathrm{KOJ.OJ.OJ.} \\ \mathrm{O\ \ O\ \ O} \\ \mathrm{H\ \ H} \end{array}$$

zweifach saures Kaliumjodat

Wie wir hieraus ersehen, ist in diesen Verbindungen immer am Zentrumatom eine der planen Koordinationsstellen frei, so am Schwefel in SO_3, am Chrom in CrO_3, am J in HJO_3, und hierdurch wird die Polymerisation eingeleitet. Dafs die freien Koordinationsstellen auch durch andere Radikale besetzt werden können, wie z. B. in $KO\overset{O}{\underset{O}{J}}.ClK$ durch Cl, wird noch entwickelt werden. Ähnlich wie durch Vereinigung von Oxyden Sauerstoffsalze entstehen, bilden sich durch Vereinigung von Sulfiden Sulfosalze.

Kaliumsulfomolybdat entsteht z. B. nach folgender Gleichung:

$$\overset{S}{\underset{S}{SMo}} + SK_2 = \overset{S}{\underset{S}{SMo}}.SK_2 \longrightarrow \left\{\overset{S}{\underset{S}{SMoS}}\right\}K_2,$$

und Ammoniumsulfowolframat folgendermafsen:

$$\overset{S}{\underset{S}{SWo}} + S(NH_4)_2 = \overset{S}{\underset{S}{SWo}}.S(NH_4)_2 \longrightarrow (WoS_4)(NH_4)_2.$$

An die Sauerstoff- und Sulfosalze reihen sich die Selenosalze an, z. B.: $(SbSe_4)Na_3$, $\left\{Sn\overset{Se_3}{(OH_2)_3}\right\}K_2$; Tellurosalze sind in der Litteratur keine angeführt.

Diesen verschiedenen Salzklassen bis in die kleinsten Einzelheiten analog sind die sich nun anschliefsenden Fluoro-, Chloro-, Bromo- und Jodosalze. Wir können sie allgemein als Halogenosalze bezeichnen im Gegensatz zu den, zweiwertige Metalloïde enthaltenden, Amphidsalzen.

Unter Halogenosalzen verstehen wir dann die zahlreichen Verbindungen, welche heute allgemein als Halogendoppelsalze[1] bekannt sind.

An Zahl und auch an Wichtigkeit steht diese Verbindungsklasse der ersteren nicht nur nicht nach, sondern übertrifft dieselbe sehr oft. Wie die säurebildenden Oxyde und die basenbildenden Oxyde in einem gewissen Gegensatz stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, in derselben Weise bestehen zwischen Fluoriden, zwischen Chloriden etc. gewisse Gegensätze, deren Ausgleich zur Bildung von Halogenosalzen führt. Während aber bei den Sauerstoffsalzen die plane Koordinationszahl vier des

[1] Ich werde die analogen Cyandoppelsalze hier nicht betrachten; sie sollen in einer späteren Mitteilung in anderem Zusammenhange eingehend erörtert werden.

Zentrumatoms meist die Hauptrolle spielt, finden wir, dafs bei den Halogenosalzen sehr oft auch die räumliche Koordinationszahl sechs in den Vordergrund tritt.

Durch typische Beispiele und durch eine kleine Übersicht möge die Wichtigkeit der Halogenosalze hervorgehoben werden.

1. Fluorosalze:

$$\begin{matrix} Fl \\ FeB + FlH \\ Fl \end{matrix} = \begin{matrix} Fl \\ FlB.FlH \\ Fl \end{matrix} \longrightarrow (BFl_4)H. \text{ (Räumlich tetraëdrisch).}$$

$$\begin{matrix} Fl \\ FlFe + 2FlK \\ \end{matrix} = \begin{matrix} Fl \\ FlFeFl.K \\ Fl \\ K \end{matrix} \longrightarrow (FeFl_4)K_2. \text{ (Plane Form).}$$

$$\begin{matrix} Fl \\ FlAl + 3FlNa \\ Fl \end{matrix} = (AlFl_6)Na_3. \text{ (Oktaëdrische Form).}$$

$$\begin{matrix} Fl \\ FlSiFl + 2FlH \\ Fl \end{matrix} = (SiFl_6)H_2. \text{ (Oktaëdrische Form).}$$

Auf die Analogie zwischen der Bildung dieser Verbindungen und der der Sauerstoffsalze braucht wohl kaum mehr hingewiesen zu werden. Es sei nur noch darauf aufmerksam gemacht, dafs nicht immer die Endtypen der planen oder räumlichen Anordnung entstehen, sondern dafs in einzelnen Fällen, entsprechend dem geringen Energieinhalt der sich verbindenden Moleküle oder entsprechend den Bedingungen, unter denen die Vereinigung vor sich geht, die Verbindungsgrenze schon früher erreicht wird.

Diese Erscheinung kommt weniger bei den Fluorosalzen als bei den anderen Halogenosalzen zum Ausdruck; sie kann in Parallele gestellt werden mit der Bildung der verschiedenen Phosphorsäuren aus Phosphorpentoxyd:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 = (H_2P_2O_6),$$
$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7,$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3(PO_4).$$

Ein charakteristisches Beispiel in der Halogenoreihe giebt uns das Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + RCl = (HgCl_3)R,$$
$$HgCl_2 + 2RCl = (HgCl_4)R_2,$$
$$HgCl_2 + 3RCl = (HgCl_5)R_3,$$

und auch bei anderen Halogeniden finden wir ähnliche Verhältnisse.

Die grofse Zahl und Mannigfaltigkeit der Halogenosalze ergiebt

sich aus folgenden Beispielen, wobei je in der allgemeinen Formel viele bekannte chemischer Verbindungen zusammengefaſst sind.

Fluoride. $(AlFl_6)R_3$; $(FeFl_6)R_3$; $(CrFl_6)R_3$; $(Tl.Fl_6)R_3$; $(SnFl_6)R_2$; $(SiFl_6)R_2$; $(TiFl_6)R_2$; $(ZrFl_6)R_2$; $(CoFl_4)R_2$; $(NiFl_4)R_2$; $(BFl_4)R$; $(CuFl_4)R_2$ etc.

Chloride. $(PdCl_4)R_2$; $(CdCl_4)R_2$; $(CuCl_4)R_2$; $(ZnCl_4)R_2$; $(PtCl_4)R_2$; $(HgCl_4)R_2$; $(SnCl_4)R_2$; $(SbCl_4)R$; $(CuCl_3)R$; $(CdCl_3)R$; $(HgCl_3)R$; $(CuCl_5)R_3$; $(CuCl_6)R_4$; $(CdCl_6)R_4$; $(SnCl_6)R_4$; $(AuCl_4)R$; $(BiCl_4)R$; $(PtCl_6)R_2$; $(SrCl_6)R_2$; $(SnCl_6)R_2$; $(RhCl_6)R_3$; $(CrCl_6)R_3$; $(JrCl_6)R_3$ etc.

Bromide. $(ZnBr_4)R_2$; $(PtBr_4)R_2$; $(PdBr_4)R_2$; $(CuBr_4)R_2$; $(SnBr_4)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(CdBr_3)R$; $(PtBr_6)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(AlBr_4)R$; $(AuBr_4)R$ etc.

Jodide. $(ZnJ_4)R_2$; $(AlJ_4)R$; $(AuJ_4)R$; $(PtJ_6)R_2$; $(PdJ_4)R_2$ etc.

Aber die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen geht noch weiter. Ich habe am Beginn dieses Kapitels die Formeln der Bichromsäure und der Pyroschwefelsäure auf eine Polymerie der Säureanhydride zurückgeführt.

Ganz Analoges finden wir bei den Halogenverbindungen.

Wie sich die Vereinigung von Goldchlorid mit Chlorkalium nach folgender Gleichung vollzieht:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ \text{ClAu}+\text{ClK} & = & \text{ClAu.ClK}, \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array}$$

so können sich auch zwei Moleküle Goldchlorid in folgender Weise verbinden:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} \quad \text{Cl} & & \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl.Au}+\text{ClAu} & = & \text{ClAu.ClAu}, \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} & & \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$

und da nun solche polymere Halogenide unter Umständen sehr beständig sind, wie z. B. die Dampfdichte von $AlCl_3$ zeigt, so können dieselben analoge Verbindungen geben wie die einfachen Halogenide:

$$\begin{array}{ccc} \text{Cl} \quad \text{Cl} & & \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{Cl.Au.ClAu}+\text{ClR} & = & \text{ClAu.ClAu.ClR}. \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} & & \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$

Dem Goldchlorid kommt diese Eigenschaft in beschränktem Maſse zu, das Quecksilberchlorid hingegen charakterisiert sich geradezu durch dieselbe.

$\{(HgCl_2)_2ClR\}$; $\{(HgCl_2)_3(ClR)_2\}$ und $\{(HgCl_2)_5ClR\}$ sind Typenformeln, die sowohl bei organischen als auch anorganischen Quecksilberchloridsalzen sehr häufig auftreten.

Sehr interessant in dieser Hinsicht ist auch das Molybdänchlorür $MoCl_2$, welches als dreifaches Molekül wirkt:

$$Mo\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}.Mo\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}.Mo\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Die zwei entständig stehenden Chloratome unterscheiden sich von den vier anderen durch ihre leichtere Beweglichkeit, respektive Reaktionsfähigkeit; das endständige Molybdänatom, welches in der Ebene noch zwei Koordinationsstellen frei hat, zeichnet sich vor den anderen dadurch aus, dafs es mit grofser Leichtigkeit zwei Moleküle Alkalichlorid anlagert und der ganze polymere Complex $(MoCl_2)_3$ infolgedessen schön krystallisierte Salze $(MoCl_2)_3(ClK)_2$ giebt.

Hiermit scheint mir die vollständige und durchgreifende Analogie zwischen Sauerstoff und Halogenosalzen dargethan zu sein; sollten doch noch einige Zweifel bestehen, so werden dieselben wohl weniger den Grundgedanken als vielmehr einzelne Entwickelungen berühren können.

Ich habe bis jetzt nur die Vereinigung gleichartiger Verbindungen erster Ordnung besprochen; nach denselben Gesetzen, nach denen diese Vereinigung vor sich geht, können aber auch verschiedenartige Verbindungen zusammentreten. Wir können nicht nur zwei Oxyde, zwei Sulfide, zwei Chloride, zwei Jodide zu Molekülverbindungen vereinigen, sondern wir können auch ein Oxyd mit einem Sulfid, ein Oxyd mit einem Chlorid, ein Oxyd mit einem Nitrid, ein Chlorid mit einem Nitrid, ein Jodid mit einem Nitrid etc. verbinden; stets erhalten wir Verbindungen, die sich in ihrer Konstitution entsprechen, während sie in ihren Eigenschaften von den reinen, vollkommen elektrolytisch dissoziierenden Salzen bis zu den eindeutigen Molekülverbindungen (Hydrate, Metallammoniake etc.) variieren. In dieser Vereinigung, anscheinend überhaupt nicht in Beziehung zu einander stehender Verbindungen, unter einen einheitlichen, allgemeinen Gesichtspunkt, erblicke ich den hauptsächlichsten Gewinn dieser Entwickelungen für die theoretische Chemie.

Wir wollen zunächst zwei früher schon erwähnte Fälle herausgreifen, die Vereinigung eines Chlorids mit einem Oxyd und die Vereinigung eines Oxyds mit einem Chlorid.

Wenn man Chromsäure in Kalilauge einträgt, so vollzieht sich folgende Reaktion:

$$CrO_3 + OK_2 = (CrO_4)K_2.$$

Trägt man die Chromsäure dagegen in die Lösung eines Halogenids, so spielt sich folgender Vorgang ab:

$$\overset{O}{\underset{O}{OCr}} + FlNH_4 = \overset{O}{\underset{O}{OCrFlNH_4}} = \left(\overset{O}{\underset{O}{OCrFl}}\right)NH_4.$$

Die Analogie in der Bildung ist in die Augen springend.

Ich habe hierüber einige Versuche ausgeführt, von denen hier nur zwei Erwähnung finden mögen.

Beim Zusammengiefsen von ganz konz. wässerigen Lösungen von Chromsäure und Chlorammonium scheidet sich sofort ein gelb gefärbtes, blätterig krystallisiertes Salz ab. Die Analyse des reinen Salzes ergab:

Berechnet für $\left(\begin{matrix}CrO_3\\Cl\end{matrix}\right)NH_4$:	Gefunden: I.	II.
Cr = 34.09	33.88 %	—
Cl = 23.09	—	23.12 %.

Vermischt man konz. Lösungen von 1 Mol. Chromsäure und 1 Mol. Ammonfluorid, so scheidet sich sofort ein rotgelbes Pulver ab, welches, aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert, in orange gefärbten Krystallen erscheint (alle Operationen wurden in Platingefäfsen vorgenommen). Die Krystalle werden abgesaugt und auf einer Platinunterlage über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für $\left(Cr\begin{matrix}O_3\\Fl\end{matrix}\right)NH_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Cr = 38.09	37.76 %	37.90 %	—	—
Fl = 13.83	—	—	12.42 %	13.66 %.

An diese einfachen Beispiele der Bildung von Oxyhalogenosalzen reiht sich noch eine grofse Anzahl weniger einfacherer an: Molybdänoxyd MoO_3 giebt z. B. mit den Halogenwasserstoffsäuren folgende, zum Teil unzersetzt flüchtige Verbindungen:

$$O_2Mo.2ClH;\ MoO_3+3HBr;\ MoO_3HJ;$$
$$\left(Mo\begin{matrix}O_3\\Cl_2\end{matrix}\right)H_2;\ \left(Mo\begin{matrix}O_3\\Br_3\end{matrix}\right)H_3;\ \left(Mo\begin{matrix}O_3\\J\end{matrix}\right)H.$$

Die zahlreichen früher erwähnten Fluooxysalze, welche das allgemeine Radikal (MX_6) enthalten, schliefsen sich ebenfalls hier an.

Verbindungen, wie $As_2O_3.ClCs$; $As_2O_3.ClRb$; $As_2O_3.BrCs$; $As_2O_3.BrRb$; $As_2O_3.JCs$; $As_2O_3.JRb$; $As_2O_3.JK$ und $H\overset{O}{\underset{O}{OJ}}.ClRb$; $2HJO_3.3RbCl$; $2NaJO_3.3NaCl.9aq$; $2NaJO_3.3NaJ.20aq$; $H\overset{O}{\underset{O}{OJ}}.ClCs$;

$$\begin{array}{l} \text{O O} \\ \text{KOJ.OJ.ClK} \\ \;\text{O O} \\ \quad\text{H}\end{array}$$

, deren Zahl leicht vermehrt werden könnte, bilden sich nach demselben Gesetz.

Doch auf alle diese Verbindungen näher einzugehen, würde zu weit führen, wir begnügen uns mit dem nun genügend begründeten Schlufs, dafs analog wie zwei Oxyde oder zwei Halogenide sich zu einem Salz vereinigen, auch Halogenide mit Oxyden zu ähnlichen Verbindungen zusammentreten können. Andererseits kann sich aber auch ein Oxyd mit einem Halogenid verbinden. Die einfachsten und sehr charakteristischen Beispiele, die diesem Vorgang entsprechen, sind die Hydratbildungen. In der That, genau wie sich die Bildung der Schwefelsäure abspielt

$$\overset{O}{\underset{O}{OS}} + OH_2 = \overset{O}{\underset{O}{OSOH_2}},$$

so verläuft auch die Vereinigung von Kupferchlorid mit Wasser.

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!Cu + 2OH_2 = \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!Cu\!<\!\begin{matrix}OH_2\\OH_2\end{matrix}$$

Wenn aber nun die Schwefelsäure eine Säure ist, so ist es klar, dafs der Auffassung, das hier erwähnte Hydrat von Kupferchlorid sei ebenfalls eine Säure, prinzipiell nichts entgegenstehen kann, d. h. eine elektrolytische Dissoziation in folgendem Sinne: $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!>\!\overset{-}{Cu}\!<\!\begin{matrix}OH_2\\OH\end{matrix} \;\ldots\; \overset{+}{H}$, darf nicht aufser acht gelassen werden. Für eine solche Auffassung spricht denn auch sehr viel, so z. B. die stark saure Reaktion der wässerigen Lösungen vieler Metallsalze, speziell auch derjenigen von $CuCl_2$ in Fällen, wo eine hydrolytische Spaltung nur gezwungen anzunehmen ist, oder auch die leichte Bildung sogenannter basischer Salze, die gleichsam als Salze solcher sauren Verbindungen erscheinen, wie z. B. $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Cu\begin{matrix}OH_2\\OCu\end{matrix}$ und $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Cu\begin{matrix}OCu\\OCu\end{matrix}$.

Dieser neue Gesichtspunkt möge nur als vorläufige Mitteilung gegeben werden, damit bei einschlägigen Untersuchungen darauf Rücksicht genommen werden könnte. Die eingehendere Entwickelung desselben wird nur auf Grund eines viel weitschichtigeren Thatsachenmaterials, als des heute zu Gebote stehenden, erfolgen können.

Für unsere Anschauung ist vor der Hand nur der Grundgedanke von Wichtigkeit, daſs entsprechend den aus Oxyden durch Anlagerung von Wasser entstehenden Sauerstoffsäuren, sich aus den Halogeniden durch Anlagerung von Wasser Halogenosauerstoffsäuren bilden, die, obwohl sie in den meisten Fällen viel schwächer und nicht so leicht zu fassen sind als die ersteren, denselben speziell in der Konstitution dennoch vollständig entsprechen.

Die basischen Salze sind dann einfache Salze dieser Säuren und die Verbindungen von Alkoholen, Äthern etc. mit Halogeniden sind die den Äthersäuren und Säureäthern entsprechenden Verbindungstypen.

Analog der Bildung von Ätherschwefelsäure und Schwefelsäureäther

$$\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OS}\\ \mathrm{O}\end{matrix} + \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_3}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OS.O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{H}\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OS}\\ \mathrm{O}\end{matrix} + \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{CH_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{OS.O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}$$

verlaufen folgende Reaktionen

$$\begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{BrAl}\\ \mathrm{Br}\end{matrix} + \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix} = \begin{matrix}\mathrm{Br}\\ \mathrm{BrAl.O}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}$$

$$\mathrm{Sb}^{\mathrm{Cl_5}} + \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix} = \mathrm{Sb}\begin{matrix}\mathrm{Cl_5}\\ \mathrm{O(C_2H_5)_2}\end{matrix}$$

$$\mathrm{SnCl_4} + 2\mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix} = \mathrm{Sn}\begin{matrix}\mathrm{Cl_4}\\ \left(\mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right)_2\end{matrix} \text{ (unzersetzt flüchtig).}$$

Im folgenden gebe ich als Ergänzung noch einige Beispiele dieser ebenso zahlreichen als interessanten Verbindungen:

$$\mathrm{B}\begin{matrix}\mathrm{Fl_3}\\ \mathrm{O(C_2H_5)_2}\end{matrix};\quad \begin{matrix}\mathrm{Cl_3}\\ \mathrm{AlO}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\end{matrix};\quad \begin{matrix}\mathrm{AlCl_3}\\ \mathrm{OCO}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{C_6H_5}\end{matrix}\end{matrix};\quad \mathrm{Sb}\begin{matrix}\mathrm{Cl_5}\\ \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{CH_3}\end{matrix}\end{matrix};\quad \mathrm{Sb}\begin{matrix}\mathrm{Cl_5}\\ \mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\end{matrix};$$

$$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\mathrm{Cl_4}\\ \left(\mathrm{O}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right)_2\end{matrix}.$$

Nur kurz mag noch darauf hingewiesen werden, daſs das für die Addition von Sauerstoffverbindungen Geltende ohne weiteres auf entsprechende Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen übertragen werden kann, was folgende Beispiele zeigen: $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$; $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$; $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$; $2(C_2H_5)_2S.PtBr_2$; $2(CH_3)_2S.PtCl_2$; $(CH_3)_2S.ZnBr_2$.

Mit der Betrachtung letzterer Verbindungen sind wir in das Gebiet der reinen Molekülverbindungen gelangt und wir erkennen jetzt, dafs ein prinzipieller Unterschied zwischen Sauerstoffsalzen, Halogenosalzen und Molekülverbindungen nicht bestehen kann; soweit auch die individuellen Eigenschaften der einzelnen Verbindungen voneinander abweichen mögen, ihre gemeinsame Bildungsart und analoge Konstitution vereinigt sie dennoch alle in eine Klasse. Stellen wir die bis jetzt betrachteten Fälle zusammen, so erhalten wir folgendes Bild:

$\begin{matrix}O\\ OS\\ O\end{matrix}$	$\begin{matrix}O\\ OS.OH_2\\ O\end{matrix}$	$\begin{matrix}O\\ OS.OK_2\\ O\end{matrix}$	$\begin{matrix}O\\ OS.O<^{C_2H_5}_{H}\\ O\end{matrix}$	$\begin{matrix}O\\ OS.O(C_2H_5)_2\\ O\end{matrix}$
Anhydrid	Hydrat	Salz	Estersäure	Ester
$\begin{matrix}Cl.Cu\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}H_2\\ O\\ Cl.Cu.OH_2\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}Cu\\ O\\ Cl.Cu.OCu\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}Fl\\ FlAl.O<^{C_2H_5}_{H}\\ Fl\end{matrix}$	$\begin{matrix}Fl\\ FlAl.O(C_2H_5)_2\\ Fl\end{matrix}$
Anhydrid	Hydrat	Salz	Estersäure	Ester
$\begin{matrix}Cl.Pt\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\ Cl\\ Cl.Pt-ClH\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}K\\ Cl\\ Cl.Pt-ClK\\ \vert\\ Cl\end{matrix}$		
Anhydrid	Chlorosäure	Salz		
	$\begin{matrix}O\ O\\ OS.OS.OK_2\\ O\ O\end{matrix}$		$\begin{matrix}Cl\quad Cl\\ ClAu.ClAu.ClK\\ Cl\quad Cl\end{matrix}$	
	Pyrosulfat		Bichloroaurate	

Bei der Erörterung der Verbindungen erster Ordnung haben wir den Verbindungen der Sauerstoff- und Halogengruppe diejenigen der Stickstoffgruppe an die Seite gestellt. Salzartige Verbindungen, die durch Vereinigung zweier Nitride, zweier Phosphide etc. gebildet sind, habe ich nicht auffinden können; vielleicht gehören gewisse Doppelcyanide in diese Klasse. Um so zahlreicher sind dagegen die durch Vereinigung von Nitriden, Phosphiden etc. mit Halogeniden entstehenden Verbindungstypen. Die einfachsten, wegen ihrer Wichtigkeit allgemein bekannten Repräsentanten dieser Klasse entstehen durch Vereinigung des Nitrids des Wasserstoffes mit den Halogeniden desselben.

$FlH.NH_3$; $ClH.NH_3$; $BrH.NH_3$;
$ClH.PH_3$; $BrH.PH_3$.

Mit der Erörterung der durch Anlagerung von Ammoniak entstehenden Verbindungen kehren wir zum Ausgangspunkt meiner theoretischen Entwicklungen zurück.

In der That, die Analogie in den folgenden Formeln wird sofort den Zusammenhang der einfacheren Metallammoniaksalze mit den bis jetzt besprochenen Verbindungen hervortreten lassen.

$$Cl\diagdown Cu \diagup Cl \begin{matrix} .ClH(K) \\ .ClH(K) \end{matrix};\quad Cl\diagdown Cu \diagup Cl \begin{matrix} .OH_2 \\ .OH_2 \end{matrix};\quad Cl\diagdown Cu \diagup Cl \begin{matrix} .NH_3 \\ .NH_3 \end{matrix}.$$

Die letzte Formel stellt die durch Vereinigung des Nitrids des Wasserstoffes mit dem Chlorid des Kupfers entstandene Verbindung dar, während die zweite Formel die Vereinigung des Oxyds des Wasserstoffes mit dem Chlorid des Kupfers, und die erste diejenige des Chlorids des Wasserstoffes resp. des Kaliums mit dem Chlorid des Kupfers formulieren.

Die Klasse der durch Vereinigung von Halogeniden mit Nitriden entstehenden Verbindungen ist ungemein grofs; ich gebe hier in einer kleinen Übersicht wichtige Repräsentanten derselben:

Anilin giebt z. B. folgende Verbindungen: $ZnCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $ZnBr_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $ZnJ_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $HgCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $CaCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $CdCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $CdBr_2 + 2NH_2.C_6H_5$; $CdJ_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $MnCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $MnBr_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $FeCl_2 + 2NH_2.C_6H_5$; $CoCl_2 + 2NH_2C_6H_5$; $NiCl_2 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$.

Pyridin: $CdCl_2 + 2C_5H_5N$; $CdJ_2 + 2C_5H_5N$; $ZnCl_2 + 2C_5H_5N$; $CuCl_2 + 2C_5H_5N$.

Chinolin: $PtCl_2 + 2C_9H_7N$; $CdJ_2 + 2C_9H_7N$; $ZnCl_2 + 2C_5H_7N$.

Auch die Verbindungen, in denen die Koordinationszahl sechs in den Vordergrund tritt, sind sehr zahlreich:

$TiCl_4 + 2NC.C_6H_5$; $SnCl_4 + 2NC.C_6H_5$; $SbCl_5 + NC.CH_3$; $PtCl_4 + 2NC.C_2H_5$; $TiCl_4 + 2NC.C_2H_5$; $TiCl_4 + 2NC.CH_3$; $SnCl_4 + 2NC.CH_3$; $SnCl_4 + 2NC.C_2H_5$; $SbCl_5 + NC.C_2H_5$; $SbCl_3 + 3N^{H_2}_{C_6H_5}$; $BiCl_3 + 3N^{H_2}_{C_6H_5}$; $SnCl_4 + 2N^{H_2}_{C_6H_5}$; $AsCl_3 + 3N^{H_2}_{C_6H_5}$.

Die Anzahl dieser Beispiele liefse sich bedeutend vermehren, doch würde dadurch nichts wesentlich Neues mehr zu Tage treten. Das vorgelegte Material beweist zur Genüge den Satz, dafs die Nitride sich mit den Halogeniden genau so vereinigen können, wie zwei Oxyde miteinander, oder wie ein Oxyd mit einem Halo-

genid etc. Auch Phosphide und Arsenide geben ähnliche Verbindungen, z. B. $PtCl_2 + 2P(C_2H_5)_3$; $PdCl_2 + 2P(C_2H_5)_3$; $AuCl + 2P(C_2H_5)_3$; $CS_2 + P(C_2H_5)_3$; $PtCl_2 + 2As(C_2H_5)_3$; $PdCl_2 + 2As(C_2H_5)_3$.

Damit schliefsen wir die Betrachtung der durch Anlagerung entstehenden Molekülverbindungen. Dafs auch damit das Gebiet der durch Konstitutionsformeln in einfacher Weise erklärbaren Molekülverbindungen nicht erschöpft ist, möge nur noch an einem Fall dargelegt werden.

Wie sich Aluminiumchlorid mit Chlorkalium und Chlornatrium vereinigt zu Chlorosalzen $AlCl_3 + KCl$; $AlCl_3 + NaCl$, so vereinigt es sich auch mit einer grofsen Anzahl anderer Moleküle, wie z. B. $AlCl_3 + SO_2$; $AlCl_3 + Cl.NO$; $AlCl_3 + PCl_5$; $AlCl_3 + POCl_3$.

Dem Kryolithtypus ($AlFl_3 + 3NaFl$) entsprechen die Verbindungen $AlCl_3 + 3C_6H_6$; $AlCl_3 + 3C_7H_8$, welche durch Vereinigung des Chlorids des Aluminiums mit Karbiden des Wasserstoffes entstanden sind.

Die speziellere Entwickelung der Konstitutionsverhältnisse dieser Körper soll jedoch erst später, im Anschlufs an einschlägige Versuche durchgeführt werden.

b) Molekülverbindungen, die durch Einlagerung entstehen.

Neben den bis jetzt betrachteten Molekülverbindungen bestehen noch andere, die sich dadurch wesentlich von den ersteren unterscheiden, dafs bei ihrer Bildung durch den Zusammentritt der einzelnen Moleküle zur komplexen neuen Verbindung eine Veränderung gewisser Valenzbindungen bedingt wird. Während vor dem Zusammentritt der Moleküle die negativen Säureradikale in direkter Bindung mit dem Zentrumatom sich befanden, ist dies nach der Vereinigung nicht mehr der Fall, was folgende Formulierung klarlegen soll.

$$Pt^{(NH_3)_2}_{Cl_2} + NH_3 = \left\{Pt^{(NH_3)_3}_{Cl}\right\}Cl.$$

Durch diese indirekte Bindung wird eine leichtere Beweglichkeit des Säurerestes bedingt, die in den meisten Fällen in der in wässeriger Lösung leicht erfolgenden elektrolytischen Dissoziation zu Tage tritt.

Wann diese zweite Art der Bildung von Molekülbindungen in jedem einzelnen Fall eintritt, scheint abhängig zu sein von der speziellen Natur der betreffenden Atome. Beim dreiwertigen Kobalt müssen, so weit die heutigen Beobachtungen reichen, alle sechs Koordinationsstellen besetzt sein, ehe dieselbe sich vollzieht:

$$Co^{(NO_3)_3}_{(NH_3)_3} + NH_3 = \left(Co^{(NO_3)_2}_{(NH_3)_4}\right)NO_3,$$

ebenso beim vierwertigen Platin, während beim zweiwertigen Platin und anscheinend auch beim Kupfer diese Einlagerung schon dann eintritt, wenn die vier Koordinationsstellen der Ebene besetzt sind.

$$Cu^{Cl_2}_{(NH_3)_2} + NH_3 = \left(Cu^{(NH_3)_3}_{Cl}\right)Cl\,.$$

Andererseits sind nicht alle Moleküle, welche zu den im vorigen Kapitel erwähnten Additionen fähig sind, auch dazu befähigt in der hier erörterten Art und Weise sich am weiteren Aufbau komplexer Moleküle zu beteiligen. Dem Wasser scheint diese Eigenschaft in hervorragender Weise zuzukommen. Die zahlreichen Hydrate, welche ich in der ersten Abhandlung in ihrer Beziehung zu den Metallammoniakverbindungen eingehend erörtert habe, geben hierzu charakteristische Beispiele. Alle Hydrate mit sechs Molekülen Wasser sind solche vollständige Einlagerungsverbindungen, d. h. Verbindungen, in denen sämtliche Säureradikale sich in einer zweiten Sphäre befinden und infolgedessen nicht mehr in direkter Bindung mit dem Atom, mit welchem sie früher direkt verbunden waren, stehen.

$$Mg{<}^{Cl}_{Cl} \longrightarrow \{Mg(OH_2)_6\}Cl_2\,;\quad CoCl_2 \longrightarrow \{Co(OH_2)_6\}Cl_2 \quad \text{etc.}$$

Das eigentümliche Auftreten eines abnormen höheren Wassergehaltes in bestimmten Salzen, z. B. den Sulfaten des Zinks, Magnesiums, Kobalts, Nickels, welche mit sieben Molekülen Wasser krystallisieren statt mit sechs, dem Sulfat des Kupfers, welches mit fünf Molekülen Wasser krystallisiert, statt mit vier, führte ich früher darauf zurück, dafs in diesen Fällen das siebente, respektive fünfte Wassermolekül durch den Schwefelsäurerest gebunden wird. Ich war seither bemüht, für diese Ansicht neue Stützen zu finden. Genau dieselben Unterschiede, welche wir zwischen den Sulfaten und den anderen Salzen dieser Metalle beobachten

$$CoCl_2 + 6\,aq\,;\quad ZnCl_2 + 6\,aq\,;\quad NiCl_2 + 6\,aq\,;\quad MnCl_2 + 6\,aq\,;\quad CuCl_2 + 4\,aq\,;$$
$$CoSO_4 + 7\,aq\,;\quad ZnSO_4 + 7\,aq\,;\quad NiSO_4 + 7\,aq:\quad MnSO_4 + 7\,aq\,;\quad CuSO_4 + 5\,aq.$$

finden wir nun auch bei anderen Verbindungsreihen wieder, wie folgende Beispiele zeigen.

Salze mit sechs Molekülen Wasser:

$$SiFl_6.Zn + 6aq\,;\quad SnFl_6Zn + 6\,aq;\quad SnCl_6Zr + 6\,aq;\quad TiFl_6Zn + 6\,aq;\quad ZnFl_6Zn + 6\,aq;$$
$$\left(Nb\left(^{O}_{Fl_5}\right)Zn + 6\,aq\,;\quad Mo^{O}_{Fl_5}Zn + 6\,aq;\quad Mo^{O_2}_{Fl_4}Zn + 6\,aq.$$
$$(SnFl_6)Cd + 6\,aq.$$

$(SiFl_6)Mg + 6aq$; $SnFl_6Mg + 6aq$; $SnCl_6Mg + 6aq$; $TiFl_6Mg + 6aq$.
$SiFl_6Mn + 6aq$; $SnFl_6Mn + 6aq$; $SnCl_6Mn + 6aq$; $TiFl_6Mn + 6aq$.

$SiFl_6Co + 6aq$; $SnCl_6Co + 6aq$; $Mo^{O_2}_{Fl_4}Co + 6aq$.

$SiFl_6Ni + 6aq$; $SnFl_6Ni + 6aq$; $SnCl_6.Ni + 6aq$; $ZrFl_6.Ni + 6aq$; $M^{O_2}_{Fl_4}Ni + 6aq$.

Salze mit sieben Molekülen Wasser:

$CrFl_5Co + 7aq$; $VFl_5Co + 7aq$; $V^{O}_{Fl_4}Co + 7aq$.

$CrFl_5Ni + 7aq$; $VFl_5Ni + 7aq$; $V^{O}_{Fl_4}Ni + 7aq$.

$VFl_5Zn + 7aq$; $\left(V^{O_2}_{Fl_3}\right)Zn + 7aq$; $\left(V^{O}_{Fl_4}\right)Zn + 7aq$.

$VFl_5Cd + 7aq$; $\left(V^{O}_{Fl_4}\right)Cd + 7aq$.

Da nun aus der Zusammensetzung der Ammonium- und Kaliumsalze $\left(V^{Fl_5}_{OH_2}\right)(NH_4)_2$, $\left(Cr^{Fl_5}_{OH_2}\right)K_2$, $\begin{pmatrix} O_2 \\ VFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}(NH_4)_2$ in überzeugender Weise hervorgeht, dafs die Säureradikale der mit sieben Wasser krystallisierenden Salze, entsprechend der Ergänzung derselben zur höchsten Typenformel $(MX_6)R_2$ ein Wassermolekül enthalten, so müssen die obigen Verbindungen mit 7 Mol. Wasser folgendermafsen geschrieben werden:

$$\left(Cr^{Fl_5}_{OH_2}\right)Co + 6aq; \quad \left(V^{Fl_5}_{OH_2}\right)Co + 6aq; \quad \begin{pmatrix} O \\ VFl_4 \\ OH_2 \end{pmatrix}Co + 6aq.$$

$$\left(Cr^{Fl_5}_{OH_2}\right)Ni + 6aq; \quad \left(V^{Fl_5}_{OH_2}\right)Ni + 6aq; \quad \begin{pmatrix} O \\ VFl_4 \\ OH_2 \end{pmatrix}Ni + 6aq.$$

$$\left(V^{Fl_5}_{OH_2}\right)Zn + 6aq; \quad \begin{pmatrix} O_2 \\ VFl_3 \\ OH_2 \end{pmatrix}Zn + 6aq; \quad \begin{pmatrix} O \\ VFl_4 \\ OH_2 \end{pmatrix}Zn + 6aq.$$

$$\left(V^{Fl_5}_{OH_2}\right)Cd + 6aq; \quad \begin{pmatrix} O \\ VFl_4 \\ OH_2 \end{pmatrix}Cd + 6aq,$$

was mit der früher von mir für die Sulfate entwickelten Verteilung der sieben Wassermoleküle auf Metallatom und Säurerest so genau übereinstimmt, dafs in dieser Übereinstimmung der Konstitutionsverhältnisse so verschiedenartiger Körperklassen gewifs eine wesentliche Stütze für die früher gegebene Erklärung anerkannt werden mufs.

Doch noch in einer anderen Hinsicht zeigen die Hydrate eigentümliche Abweichungen von den nur selten sich komplizierenden Metallammoniaksalzen. Einen der charakteristischsten Fälle, der in dieser Hinsicht auffällt, bilden die Alaune $Al^{SO_4.K}_{SO_4} + 12aq$. Da die Kalium- und Ammoniumsalze äufserst selten wasserhaltig

sind, und dann höchstens 1 oder 2 Mol. Wasser auf das Kaliumatom respektive das Ammoniumradikal enthalten, so mufsten hier die zweimal sechs Wassermoleküle einen neuen Fall der Hydratbildung darstellen. Bald zeigte es sich, dafs auch in manchen anderen Fällen Hydrate auftreten, die zweimal so viel Wassermoleküle enthalten, als die einfachen Hydrate, d. h. 12 Mol. Wasser enthalten statt sechs. Ich stelle im Folgenden solche Beispiele zusammen:

$\{Mg(H_2O)_6\}PtCl_6$; $\{Mn(H_2O)_6\}PtCl_6$ (über 20°).
$\{Mg(H_2O)_{12}\}PtCl_6$; $\{Mn(H_2O)_{12}\}PtCl_6$ (unter 20°).
$\{Ca(H_2O)_{12}\}PtBr_6$; $\{Mg(H_2O)_{12}\}PtBr_6$; $\{Mn(H_2O)_{12}\}PtBr_6$; $\{Co(H_2O)_{12}\}PtBr_6$ $\{Zn(H_2O)_{12}\}PtBr_6$.
$\{Ca(H_2O)_{12}\}PtJ_6$.
$\{Mg(H_2O)_{12}\}(AuCl_4)_2$; $\{Zn(H_2O)_{12}\}(AuCl_4)_2$; $\{Mn(H_2O)_{12}\}(AuCl_4)_2$.

Reihen wir an diese Verbindungen noch die Alaune an, so haben wir eine grofse Zahl solcher abnormer Fälle und wir fragen uns, wie dieselben zu erklären sind.

Vergegenwärtigen wir uns die Thatsache, dafs im Wasser nach den übereinstimmenden Untersuchungen der neueren Zeit im flüssigen Zustand zum grofsen Teil Doppelmoleküle angenommen werden müssen, so ist die Annahme nicht zurückzuweisen, dafs genau wie das Wasser als einfaches Molekül sich an der Bildung von Hydraten beteiligt, es auch unter Umständen als Doppelmolekül $(H_2O)_2$ an diesem Aufbau sich wird bethätigen können. Ich fasse deshalb die oben erwähnten abnormen Verbindungen als Hydrate auf, welche durch Anlagerung von sechs Wasserdoppelmolekülen entstanden sind; ihre rationellen Formeln sind folgendermafsen zu schreiben:

$$Al\{(H_2O)_2\}_6{}^{SO_4}_{SO_4K}, \quad Mg\{(H_2O)_2\}_6PtCl_6, \quad Zn\{(H_2O)_2\}_6(AuCl_4)_2,$$

$$Ca\{(H_2O)_2\}_6PtJ_6, \quad Cr\{(H_2O)_2\}_6{}^{SO_4}_{SO_4K} \text{ etc.}$$

Auf die wasserärmeren Hydrate, die sich von diesen neuen Grenztypen ableiten, gehe ich heute nicht ein; ihre Bildung scheint sich nach sehr einfachen Regeln zu gestalten. Am Schlufs dieser Betrachtungen über die Hydrate angelangt, möchte ich nur noch auf die Übereinstimmung der Grenzzahl zwölf der Wassermoleküle in diesen Hydraten und der Grenzzahl zwölf der MoO_3 und WO_3 Moleküle in den Grenztypen der komplexen Säuren hinweisen, welche Übereinstimmung im Verein mit anderen Thatsachen es als sehr wahrscheinlich erscheinen läfst, dafs die komplexen Säuren einfach hydratähnliche Verbindungen sind, in denen die Moleküle MoO_3 und

WO_3 dieselbe Rolle spielen wie das Wasser in den wirklichen Hydraten.

Ich gedenke später auf diese Frage zurückzukommen.

In der Fähigkeit, durch seine Einlagerung die indirekte Bindung von Säureresten zu bedingen, kommt dem Wasser das Ammoniak am nächsten, ja die Wirkung des letzteren erstreckt sich auf Fälle, in denen dem Wasser die betreffende Eigenschaft vollständig abgeht. In der Bildung der Metallammoniakverbindungen, die in meiner ersten Abhandlung genügend charakterisiert wurde, liegt der, der Hydratbildung vollständig analoge Prozefs mit Ammoniak vor; wir gehen auf denselben nicht mehr ein.

Von besonderer Wichtigkeit erscheint jedoch die bei den Halogenverbindungen des Kohlenstoffes durch Ammoniak bedingte Bildung von Ammoniumverbindungen.

Wir wollen als einfachsten Fall das Methyljodid herausgreifen. Wenn Ammoniak auf Methyljodid einwirkt, tritt genau dasselbe ein, was bei der Bildung von Metallammoniaksalzen beobachtet wird: Zutritt eines Ammoniaks, Funktionswechsel eines negativen Radikals und infolgedessen mufs diese Bildung folgendermafsen formuliert werden:

$$\overset{J}{CH_3} + NH_3 = \left(C\begin{smallmatrix}NH_3\\H_3\end{smallmatrix}\right)J.$$

Da aber sowohl Kohlenstoff als auch Stickstoff nur vier Koordinationsstellen besitzen, so ist es klar, dafs in der neuentstandenen Verbindung das Jod weder an Kohlenstoff noch an Stickstoff direkt gebunden sein kann, sondern dafs dasselbe durch die in der ersten Sphäre vorhandenen Wasserstoffatome in indirekter Bindung gehalten wird:

$$(H_3C.NH_3)J.$$

Die Analogie zwischen der Bildung dieser Verbindung und derjenigen des Ammoniumjodids kommt auch in folgenden Formeln, die in die Ebene projiziert sind, zum Ausdruck:

$$\begin{matrix} & H & & & & H & \\ & | & & & & | & \\ H- & N & +H-J & = & H- & N & .H-J \\ & | & & & & | & \\ & H & & & & H & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} & CH_3 & & & & CH_3 & \\ & | & & & & | & \\ H- & N & +H-J & = & H- & N & .H-J. \\ & | & & & & | & \\ & H & & & & H & \end{matrix}$$

Ich hege somit die Ansicht dafs, entgegen der heute allgemein angenommenen Vorstellung, die negativen Reste in den Ammoniumverbindungen nicht direkt an Stickstoff gebunden sind. Die eingehende Entwickelung dieser Anschauung soll in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Durch die Fähigkeit, die indirekte Bindung der Säurereste in den Molekülen zu bedingen, schliefsen sich an das Wasser, das Ammoniak und die substituierten Amine noch andere Verbindungen an, so z. B. die Alkohole, Äther, Sulfide, Phosphine, Arsine etc.; den letzteren kommt diese Eigenschaft jedoch in viel beschränkterem Mafse zu.

Ich schliefse hiermit diese Entwickelungen über die Molekülverbindungen vorläufig ab; der Zweck derselben war, die engen Beziehungen zwischen den verschiedensten Klassen von Molekülverbindungen in den Vordergrund zu rücken und dadurch eine Konstitutionslehre derselben anzubahnen.

Zürich, Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Mai 1895.

Über einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers.

Von

F. W. Schmidt.

Bereits im Jahre 1888 benützte ich eine Lösung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid als Reagenz bei der Reindarstellung von Metallen, speziell bei meinen Arbeiten über Nickel. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen kam ich dann auf den Gedanken, die Lösung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid für eine quantitative Umwandlung von Metallsulfiden in Metalloxyde zu verwerten, indem sich die Annahme, dafs die Reaktion gemäfs den beiden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad \overset{II}{M}S + Hg(CN)_2 = \overset{II}{M}(CN)_2 + HgS,$$
$$\text{II.}\quad \overset{II}{M}(CN)_2 + O = \overset{II}{M}O + (CN)_2$$

verlaufen würde, bei näherer Prüfung bestätigt hat.[1] Es konnte gezeigt werden, dafs die Methode sehr gute Resultate liefert, und zwar bei den Bestimmungen von Kupfer, Zink, Wismut, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt, sowie Palladium; in letzterem Falle hat man es natürlich mit der Umwandlung des Sulfids in Palladiummetall zu thun.

Bei längerem Stehen der als Reagenz verwendeten Auflösungen von Quecksilbercyanid in Ammoniakflüssigkeit scheiden sich nun schöne, durchsichtige Krystalle ab. Wurden dieselben aus ihrer Mutterlauge herausgenommen, so verbreiteten sie einen starken Geruch nach Ammoniak, welches nach einer gewissen Zeit vollkommen entwich. Dieser Umstand bewies, dafs man es mit einem Ammoniakadditionsprodukt zu thun habe.

Um die Krystalle in gröfserer Menge darzustellen, sättigte man konz. Ammoniakflüssigkeit mit Quecksilbercyanid unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad. Aus dieser Lösung schiefsen

[1] Vergl. F. W. Schmidt, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 225 ff. und 1624 ff.; ferner Heinrich v. d. Linde, Inaugural-Dissertation, Bern 1894.

bei Winterkälte prächtige, mehrere Centimeter lange Krystalle an, welche jedoch ein nur vergängliches Dasein besitzen.

Sobald nämlich ihre Mutterlauge mittlere Temperatur erreicht hat, zerfliefsen dieselben teilweise und hinterlassen kleinere, flächenreiche harte Krystalle. Letztere sind ebenfalls nur beständig, wenn man sie unter ihrer Mutterlauge verweilen läfst. An der Luft verlieren sie rasch Ammoniak, und ein Ammoniakverlust tritt ein, selbst wenn die Krystalle in einer gut schliefsenden Stöpselflasche aufbewahrt werden. So nahm ein Präparat im Wägeröhrchen innerhalb vierzehn Tagen um 0,043 g ab und zeigte am nächstfolgenden Tage eine weitere Differenz von 0,003 g.[1] Durch diese verhältnismäfsig grofse Unbeständigkeit wird selbstverständlich die Analyse der Substanz ziemlich erschwert. Es handelte sich daher vor allem darum, diejenigen Bedingungen aufzufinden, unter welchen die Zusammensetzung des Produktes eine konstante bleibt.

Wiederholte Versuche führten schliefslich dazu, die nach dem Waschen mit Ammoniak auf dem Konus abgesaugten und zwischen Filtrierpapier möglichst abgeprefsten Krystalle in einer trockenen Ammoniakatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz liegen zu lassen. Weitere Schwierigkeiten traten ein bei der Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Krystalle, indem beim Kochen der Substanz mit Natronlauge auch ein Teil des Cyans in Ammoniak umgewandelt wurde, und dieses, das Gesamtresultat mehr oder weniger erhöhend, zugleich mit dem wirklich vorhandenen Ammoniak in die vorgelegte Salzsäure überging. Es wurde daher, um den Ammoniakgehalt der Krystalle festzustellen, ein besonderes Verfahren angewendet[2] und, nach dem Entfernen des Ammoniaks, das Quecksilber wie gewöhnlich als HgS bestimmt. Auf diese Weise ergab sich für die beschriebenen Krystalle die Zusammensetzung, $Hg(CN)_2.NH_3$.

Es soll ferner nicht unerwähnt bleiben, dafs auch Raoul Varet einige Angaben über Ammoniakverbindungen des Quecksilbercyanids gemacht hat.[3] Aus Quecksilbercyanid und alkoholischem Ammoniak erhielt er sehr unbeständige Krystalle von der Zusammensetzung, $Hg(CN)_2.2NH_3$. Bei niedriger Temperatur krystallisieren nach ihm aus der Lösung von Quecksilbercyanid in konzentriertem

---

[1] Daraus würde folgen, dafs die Substanz bei längerem Liegen gleichmäfsig alles Ammoniak nach und nach verliert, denn $0.003 \times 14 = 0.042$ (statt 0.043)!

[2] Vergl. darüber *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 231 ff.

[3] *Compt. rend.* (1889), **109**, 903.

Ammoniak lange, weiſse, prismatische Nadeln der Formel, $[Hg(CN)_2 . 2NH_3]_2 . H_2O$, während unter gleichen Bedingungen die Lösung in verdünntem Ammoniak weiſse, körnige Krystalle, $[Hg(CN)_2 . NH_3]_2 . H_2O$ ausfallen läſst. Die Verbindung $Hg(CN)_2 . NH_3$ (vergl. oben) resultierte in Form kleiner durchsichtiger, sehr harter, körniger Krystalle, als Varet einen groſsen Überschuſs von Quecksilbercyanid mit verdünntem Ammoniak in einer Druckflasche auf 40° erhitzte. Später[1] erhielt Derselbe den Körper, $Hg(CN)_2 . 2NH_3$, als farbloses, amorphes Pulver, indem er über gepulvertes Quecksilbercyanid anfangs bei 100°, später bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak überleitete.

Da ich nun, gleichfalls schon vor einigen Jahren, bei genauerem Studium der Eigenschaften des ammoniakalischen Quecksilbercyanids die Beobachtung machen konnte, daſs Silbernitrat aus einer mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung jener Substanz momentan die prachtvoll seidenglänzenden Nädelchen einer Silberverbindung zum Ausfallen bringt,[2] so habe ich die Einwirkung von Silbernitrat auf Quecksilbercyanid und dessen Ammoniakadditionsprodukt neuerdings in Gemeinschaft mit Herrn Heinrich Muth[3] einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Ich wende mich zunächst zu den quantitativen Bestimmungsmethoden, welche bei der Arbeit benutzt wurden.

A. Bestimmung von Quecksilber.

Man wog die Substanz stets aus einem Wägeröhrchen ab in ein gröſseres Becherglas und digerierte längere Zeit mit 250 ccm Wasser, dem man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt hatte. Hierbei ging ein Teil des Salzes in Lösung, andererseits schied sich Cyansilber voluminös ab. Man gab nun genügend Salzsäure hinzu, um das noch in Lösung befindliche Silber auszuscheiden. Nach 24 Stunden filtrierte man und versetzte das klare Filtrat[4] mit einem Überschuſs von Schwefelwasserstoffwasser. Man erwärmte nun gelinde, bis das Schwefelquecksilber sich zusammenballte und anfing,

---

[1] *Compt. rend.* (1891), **112**, 1312.

[2] Es ist das eine überraschend schöne Reaktion. Damals wurde auch festgestellt, daſs die erhaltene Silberverbindung beim Erhitzen unter Hinterlassung von metallischem Silber fulminiert; vergl. weiter unten.

[3] Siehe auch H. Muth, Inaugural-Dissertation, Bern 1895.

[4] Das Filtrat wurde jedesmal mit einigen Tropfen Salzsäure geprüft, um die vollständige Fällung des Silbers zu konstatieren.

sich abzusetzen. Man liefs 24 Stunden stehen und prüfte einen Teil der überstehenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser unter Erwärmen, wobei immer eine vollständige Fällung sich ergab. Alsdann wurde das Schwefelquecksilber auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Es wurde derart verfahren, dafs man das in einem Filterwägegläschen befindliche Filter mehrere Stunden im Trockenkasten auf höchstens 105° erwärmte, wobei man das Filtertrockengläschen zur Abhaltung jeglichen Staubes mit Filtrierpapier bedeckt hielt; in gleicher Weise fand später das Trocknen des Niederschlages samt Filter statt. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag von Schwefelquecksilber wurde vor dem Trocknen zur Entfernung des Wassers einige Male mit Alkohol ausgewaschen. Hierauf verschlofs man die Abflufsöffnung des Trichters und übergofs den Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff, um so durch längere Berührung des Schwefelkohlenstoffs mit dem Sulfid allen Schwefel völlig zu extrahieren. Nach ca. 10 Minuten liefs man den Schwefelkohlenstoff abfliefsen und verdrängte denselben, nachdem man die gleiche Operation wiederholt hatte, durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol.

Nachdem man wieder mehrere Stunden auf 105° erhitzt hatte, wurde das Filterwägegläschen samt Inhalt jedesmal nach einstündigem Erkalten gewogen und das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

B. Bestimmung von Silber.

Die zu den Analysen notwendigen Porzellantiegel glühte man über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz; auch hier wurden alle Wägungen immer nach einstündigem Erkalten vorgenommen. Man wog die Substanz — ca. 0.4 g — stets aus dem Wägeröhrchen in den gewogenen Tiegel, wobei man die Differenz der Gewichte des Wägeröhrchens der Berechnung zu Grunde legte. Nun wird die Substanz im Tiegel mit einigen Tropfen Ammoniak und ungefähr fünf Tropfen filtrierten Schwefelammons durchfeuchtet, worauf man zunächst auf der Eisenplatte eines Gasofens, welche durch die kleinen Flämmchen einer Erhitzungsschlange erwärmt wird, den Tiegelinhalt vollständig zur Trockne bringt. Dann wurde der Tiegel auf eine Asbestplatte gestellt und mit der vollen Bunsenflamme so lange erhitzt, bis der Tiegelinhalt anfing weifs zu werden. Jetzt verglühte man vorsichtig auf freier Flamme

und erhitzte noch zwei bis drei Minuten auf dem Gebläse; natürlicherweise wurde das Silber als solches gewogen.

Da diese Methode der Umwandlung von Silberverbindungen in Schwefelsilber und nachheriges quantitatives Verrösten des letzteren zu metallischem Silber genügend einfach in der Ausführung ist und auch gute Resultate ergiebt, so war der Gedanke naheliegend, diese Methode auch auf Chlorsilber auszudehnen. Es wird ja das Silber stets als Chlorsilber abgeschieden und aufserdem ist die weitere Behandlung des Chlorsilbers eine ziemlich umständliche, namentlich für Anfänger schwierig auszuführen.

Zur Prüfung der Methode verwendete man $^1/_{10}$ Normalsilberlösung. Je 10 ccm der Normallösung wurden mit Wasser verdünnt, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, in der Wärme mit Salzsäure versetzt und nach dem Zusammenrühren des Chlorsilbers 24 Stunden stehen gelassen. Das abfiltrierte Chlorsilber wusch man vollkommen aus, verschlofs die Ausflufsöffnung des Trichters und füllte denselben mit filtriertem gelben Schwefelammonium. Nach fünf Minuten ungefähr liefs man das Schwefelammonium ablaufen,[1] wonach das gebildete Schwefelsilber ebenfalls gut ausgewaschen wurde. Das Filter mit dem Schwefelsilber brachte man hierauf noch feucht in einen gewogenen Porzellantiegel, trocknete auf dem Gasofen, erhitzte dann auf der Asbestplatte, u. s. f., wie oben angegeben:

Angewandte Substanz	Gefundenes Silber g	Theorie g	Abweichung von der Theorie g
1. 10 ccm der Lösung	0.1075	0.1080	−0.0005
2. 10 ccm der Lösung	0.1076	0.1080	−0.0004
3. 10 ccm der Lösung	0.1075	0.1080	−0.0005
4. 10 ccm der Lösung	0.1078	0.1080	−0.0002

Die Ausführung der Analyse wurde noch weiter dahin modifiziert, dafs man nach dem Absetzen des Chlorsilbers die klare überstehende Flüssigkeit zunächst durch das quantitative Filter dekantierte, hierauf den Niederschlag von Chlorsilber im Becher-

[1] Um hierbei ein geringes Durchgehen von Schwefelsilber, welches nochmals auf das Filter gebracht werden müfste, zu vermeiden, benutzt man mit grofsem Vorteil einen Platinkonus!

glase mit filtriertem Schwefelammonium behandelte, worauf man das entstandene Schwefelsilber auf das gleiche Filter bringt, durch das man die Flüssigkeit dekantiert hat.

Die weitere Behandlung geschieht dann wie oben:

Angewandte Substanz	Gefundenes Silber g	Theorie g	Abweichung von der Theorie g
1. 10 ccm der Lösung	0.1077	0.1080	−0.0003
2. 10 ccm der Lösung	0.1076	0.1080	−0.0004
3. 10 ccm der Lösung	0.1078	0.1080	−0.0002
4. 10 ccm der Lösung	0.1078	0.1080	−0.0002

Die erhaltenen Resultate sind also genau, und nach den gemachten Erfahrungen darf diese Methode der Überführung des Chlorsilbers in metallisches Silber wegen ihrer relativen Einfachheit recht empfohlen werden, namentlich gegenüber dem umständlichen Verfahren, wie es bisher bei der quantitativen Bestimmung des Silbers als Chlorsilber üblich war.

Was nun die

I. Einwirkung von Silbernitrat auf Quecksilbercyanid

anbetrifft, so bewirkt nach Rose[1] „salpetersaures Silber in der Lösung von Quecksilbercyanid keine Fällung von Cyansilber; in konzentrierten Lösungen setzt sich daraus eine schwer lösliche Doppelverbindung von salpetersaurem Silber mit Quecksilbercyanid krystallinisch ab“.

Verwendet man zur Reaktion eine 10%ige Silbernitratlösung, dann bilden sich in der That beim Zusammenbringen mit einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilbercyanid sofort weiße Kryställchen, was übrigens Rose nicht bekannt gewesen zu sein scheint. Andererseits entsteht aber beim Zusammenbringen beider Lösungen kein Niederschlag, wenn man dem Silbernitrat oder dem Quecksilbercyanid vor dem Vermischen auch nur einen Tropfen Salpetersäure zusetzt! Ebenso erhält man keinen Niederschlag, wenn man verdünnte Lösungen beider Substanzen anwendet.

Es war nun von Interesse, die Zusammensetzung der Krystalle genau festzustellen. Zur Gewinnung derselben benützte man eine kalt gesättigte Lösung von mehrmals umkrystallisiertem

[1] *Anal. Chem.* 1, 329.

Quecksilbercyanid, welche mit Silberlösung 1:10 im Überschufs versetzt wurde. Bei der qualitativen Probe zeigte das Salz einen Gehalt an Quecksilber, Silber, Blausäure und Salpetersäure, so dafs hierdurch die Angabe von ROSE eine Bestätigung erfährt. Für die quantitative Analyse saugte man die Krystalle auf dem Konus scharf ab und trocknete durch Pressen zwischen Filtrierpapier; die trockenen Krystalle wurden im Dunkeln aufbewahrt. Die Bestimmung des Quecksilbers und Silbers geschah nach den oben beschriebenen Methoden:

I. 0.4060 g des Salzes ergaben 0.2048 g HgS, entsprechend 0.1765 g Hg, resp. 43.47 % Hg.

II. 0.3050 g des Salzes lieferten 0.1542 g HgS = 0.1329 g Hg = 43.57 % Hg.

Andererseits gaben:

I. 0.6548 g des Salzes 0.1538 g Silber = 23.48 % Silber, und

II. 0.6362 g des Salzes 0.1491 g Silber = 23.43 % Silber.

Diese Werte stimmen auf ein Doppelsalz der Formel

$Hg(CN)_2.AgNO_3.2_2HO.$[1]

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$Hg(CN)_2.AgNO_3.2H_2O$:
Hg	43.47	43.57	43.66 %
Ag	23.48	23.43	23.58 %.

II. Einwirkung von Silbernitrat auf Quecksilbercyanidammoniak.

Zur Verwendung kam wieder eine 10 %ige Lösung von Silbernitrat, aufserdem aber eine Lösung von Quecksilbercyanidammoniak in Ammoniak, welche man durch mehrtägiges Behandeln von überschüssigem Quecksilbercyanid mit konz. Ammoniakflüssigkeit dargestellt hatte.

Man versetzte 50 ccm dieser ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung mit 250 ccm der Silberlösung 1:10. Den entstandenen pulverigen Niederschlag trocknete man zuerst im Vakuum, hierauf zwischen Filtrierpapier und bewahrte ihn ebenfalls im Dunkeln auf. Die qualitative Analyse ergab das Vorhandensein von Quecksilber, Silber, Salpetersäure und Blausäure. Sehr merkwürdig ist das Fehlen von Ammoniak und die Thatsache, dafs der vorliegende Körper als basisches Salz aufgefafst werden mufs.

Die quantitative Analyse führte nämlich zu der Formel:

[1] WÖHLER erwähnt ein Salz $2Hg(CN)_2.AgNO_3.8H_2O$: *Pogg. Ann.* (1825/26) 1, 231.

$$Hg\langle^{NO_3}_{CN}.Hg\langle^{NO_3}_{OH}.10AgCN,$$

denn man fand in

I. 0.1657 g des Salzes 0.0401 g HgS = 0.0346 g Hg = 20.88 % Hg.
II. 0.2446 g des Salzes 0.0594 g HgS = 0.0512 g Hg = 20.93 % Hg.
III. 0.4651 g des Salzes 0.1124 g HgS = 0.0969 g Hg = 20.86 % Hg.
IV. 0.4112 g des Salzes 0.0997 g HgS = 0.0859 g Hg = 20.89 % Hg,

ferner in

I. 0.1778 g des Salzes 0.0841 g Ag = 56.48 % Ag.
II. 0.4026 g des Salzes 0.2276 g Ag = 56.58 % Ag.
III. 0.4256 g des Salzes 0.2406 g Ag = 56.53 % Ag.
IV. 0.1582 g des Salzes 0.0895 g Ag = 56.56 % Ag,

woraus sich obige Formel berechnet.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$Hg(NO_3)CN.Hg(NO_3)OH.10AgCN$:
Hg	20.88	20.93	20.86	20.89	20.97 %
Ag	56.48	56.58	56.53	56.56	56.63 %.

Es ist nun sehr wichtig, daſs die Zusammensetzung des pulverigen Niederschlages variiert je nach den Mengen der ammoniakalischen Lösung von Quecksilbercyanid resp. der Silbernitratlösung, welche aufeinander zur Einwirkung gelangen. Und hierbei lieſs sich konstatieren, daſs die in dem Niederschlag vorhandene relative Menge von Silbercyanid zunimmt, je mehr das ammoniakalische Quecksilbercyanid an Quantität überwiegt.

Man erhielt nämlich durch Vermischen von 100 ccm der kalt gesättigten ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung mit 200 ccm 10 %iger Silbernitratlösung einen weiſsen, pulverigen Niederschlag,[1] welcher lufttrocken die Zusammensetzung:

$$Hg\langle^{NO_3}_{OH}.20AgCN.5Ag_2O.7H_2O$$

besaſs.

Die Analyse wurde wie gewohnt ausgeführt, und es ergaben:

I. 0.3268 g des Salzes 0.01777 g HgS = 0.0152 g Hg = 4.65 % Hg.
II. 0.2598 g des Salzes 0.0139 g HgS = 0.0119 g Hg = 4.58 % Hg.
III. 0.3288 g des Salzes 0.0178 g HgS = 0.0153 g Hg = 4.66 % Hg.

Ferner:

I. 0.1669 g des Salzes 0.1273 g Ag = 76.27 % Ag.
II. 0.1328 g des Salzes 0.1012 g Ag = 76.28 % Ag.
III. 0.1415 g des Salzes 0.1079 g Ag = 76.25 % Ag.

[1] Die qualitative Analyse ergab die Anwesenheit von Quecksilber, Silber, Blausäure und Salpetersäure.

Man hat also

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$Hg(NO_3)OH.20AgCN.5Ag_2O.7H_2O$:
Hg	4.65	4.58	4.66	4.71 %
Ag	76.27	76.28	76.25	76.32 %.

Wie schon angedeutet, macht sich bei der Reaktion zwischen der ammoniakalischen Lösung von Quecksilbercyanid und der Lösung von Silbernitrat 1 : 10 die Tendenz geltend, dafs die Fällung um so mehr Cyansilber enthält, je geringere Mengen Silbernitrat in Reaktion treten. Daraus würde nun folgen, dafs die Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak mehr oder weniger dissoziiert ist: Man hätte so den ersten Beweis für eine Vermutung A. Reychlers, dafs nämlich „im speziellen Fall der Metallammoniaksalze die dissoziierende Wirkung des Wassers durch diejenige des Ammoniaks unterstützt werden dürfte."[1]

Um den Grad der Dissoziation festzulegen, wurde folgendermafsen verfahren: Man versetzte 100 ccm der kalt gesättigten ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung mit nur 30 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung, wobei ein schön weifser fein pulveriger Niederschlag erhalten wurde. Schon die qualitative Prüfung des Niederschlages bewies, dafs beim Auflösen von Quecksilbercyanid in Ammoniak eine vollständige Dissoziation des Quecksilbercyanids eintritt, denn der Niederschlag besteht aus reinem Cyansilber! Diese Thatsache ist um so auffallender, als Quecksilbercyanid allein aus Silbernitratlösung das krystalline Doppelsalz $Hg(CN)_2.AgNO_3.2H_2O$ ausfällt; vergl. S. 424. Allerdings bildet dieses Verhalten ein Analogon zur der Löslichkeit von Quecksilberoxyd in Cyankalium, da man die Lösung von Quecksilbercyanid in Ammoniak auch betrachten kann als Auflösung von Quecksilberoxyd in Cyanammonium. Hingegen wäre nach den neueren Anschauungen, gemäfs der Hypothese der elektrolytischen Dissoziation, das Quecksilbercyanid in ammoniakalischer Lösung vollständig dissoziiert in Quecksilberionen und Cyanionen.

Der qualitative Befund, dafs der Niederschlag aus reinem Cyansilber besteht, wurde durch quantitative Analysen bekräftigt; vor der Analyse wurde jedoch der Niederschlag bei 105° getrocknet.[2]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1895) 28, 558.

[2] Die Analyse wurde, wie S. 420 ff. angegeben, ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind ein neuer Beweis für die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode.

I. 0.0615 g Substanz enthielten 0.0495 g Ag = 80.48% Ag, und

II. 0.0600 g Substanz 0.0483 g Ag = 80.50% Ag, während sich für Cyansilber 80.59% Ag berechnet.

Als man nun das Filtrat von dem Cyansilber wieder mit 30 ccm Silbernitrat versetzte, zeigte die qualitative Probe, dafs nochmals reines Cyansilber ausgefällt worden war, was die quantitative Analyse ebenfalls feststellte.

I. 0.0742 g des Salzes ergaben 0.0596 g Ag = 80.45% Ag, und

II. 0.1616 g des Salzes 0.1302 g Ag = 80.56% Ag.

Das gleiche war der Fall beim Fällen des Filtrats vom zweiten Cyansilberniederschlag mit weiteren 30 ccm Silbernitratlösung. Die Fällung von Cyansilber lieferte bei der Analyse von:

I. 0.1399 g des Salzes 0.1126 g Ag = 80.48% Ag und von

II. 0.0991 g des Salzes 0.0797 g Ag = 80.42% Ag.

Ferner verhielt sich auch das Filtrat von dem dritten Cyansilberniederschlag in derselben Weise, indem auf Zusatz von 30 ccm Silberlösung wiederum reines Cyansilber ausfiel:

I. 0.1440 g der Substanz lieferten 0.1159 g Ag = 80.48% Ag,

II. 0.1094 g der Substanz 0.0880 g Ag = 80.44% Ag.

Von jetzt ab verhält sich aber die Sache anders: Der Niederschlag, welchen 30 ccm Silbernitrat in dem Filtrat von der vierten Cyansilberfällung hervorriefen, enthielt nur noch ca. 78% Ag.

Es gaben

I. 0.1244 g der Substanz 0.0970 g Ag = 77.81% Ag,

II. 0.0973 g der Substanz 0.0758 g Ag = 77.82% Ag.

Bei der Reaktion zwischen der kaltgesättigten ammoniakalischen Quecksilbercyanidlösung und der 10%igen Silberlösung erhält man also einen Niederschlag von reinem Cyansilber innerhalb relativ weiter Grenzen, nämlich noch bei dem Verhältnis von 0.3 bis 1.2 Silberlösung zu 1 Quecksilbercyanidlösung. Hingegen liefert das Verhältnis von 1.5 Silberlösung zu 1 Quecksilbercyanidlösung eine Fällung mit 77.8% Ag, ferner das Verhältnis von 2 Silberlösung zu 1 Quecksilbercyanidlösung einen Körper mit 76.3% Ag und schliefslich das Verhältnis von 5 Silbernitratlösung zu 1 Quecksilbercyanidlösung eine Substanz mit 56.5% Ag, während gleichzeitig der Quecksilbergehalt der respektiven Niederschläge stetig zunimmt.

Dies möge noch weiter durch die folgende Tabelle veranschaulicht werden:

Verhältnis der Quecksilbercyanidlösung zur Silberlösung			Ag-Gehalt d. Niederschlages
1	„	0.3	80.6%, reines CNAg
1	„	1.2	80.6%, reines CNAg
1	„	1.5	77.8%
1	„	2.0	76.3%
1	„	5.0	56.5%

Entsprechend der Dissoziation des Quecksilbercyanids in ammoniakalischer Lösung fällt zuerst reines Cyansilber, bis die durch das zugefügte Silbernitrat in die ammoniakalische Lösung gelangende Salpetersäure ihren Einfluſs geltend macht!

Diese Dissoziation des Quecksilbercyanids in ammoniakalischer Lösung erklärt übrigens auch die energische Wirkung des Reagenz auf Metallsulfide, welche, wie ich schon früher[1] nachgewiesen habe, sogar stattfindet bei natürlich vorkommenden Sulfiden, die ja anderen Reagentien gegenüber sich ziemlich indifferent verhalten.

III. Einwirkung von Sibernitrat auf Quecksilbercyanidammoniak in salpetersaurer Lösung.

Eingangs der Abhandlung (S. 419) wurde erwähnt, daſs Silbernitrat aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von ammoniakalischem Quecksilbercyanid sofort schön seidenglänzende Nädelchen ausscheidet.

Zur Darstellung des Salzes verdünnte man 25 ccm der kaltgesättigten ammoniakalischen Lösung von Quecksilbercyanid mit Wasser auf 250 ccm, setzte Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagierte, worauf man 100 ccm 10%iger Silberlösung zuflieſsen lieſs.

Die abgeschiedenen Kryställchen enthielten Quecksilber, Silber, Blausäure und Salpetersäure, aber kein Ammoniak. Vor der Analyse, welche genau wie bei den anderen Salzen ausgeführt wurde, trocknete man die Kryställchen im Vakuum und hierauf zwischen Filtrierpapier; das Salz wurde im Dunkeln aufbewahrt.

Man fand in

I. 0.5942 g Substanz 0.3070 g HgS = 0.2646 g Hg = 44.53% Hg.
II. 0.5791 g Substanz 0.2989 g HgS = 0.2576 g Hg = 44.48% Hg.
III. 0.5563 g Substanz 0.2873 g HgS = 0.2476 g Hg = 44.50% Hg;

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 1627; vergl. ferner Heinrich v. d. Linde, Inaugural-Dissertation, Bern 1894.

ferner in

I. 0.3126 g Substanz 0.0748 g Ag = 23.92 % Ag.
II. 0.2475 g Substanz 0.0593 g Ag = 23.96 % Ag.
III. 0.2248 g Substanz 0.0780 g Ag = 24.01 % Ag.
IV. 0.2867 g Substanz 0.0689 g Ag = 24.03 % Ag.

Dies entspricht der Formel:

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_3}{OH}.AgCN.2H_2O,$$

denn man hat

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$Hg(NO_3)OH.AgCN.2H_2O$
Hg	44.53	44.48	44.50	—	44.54 %
Ag	23.92	23.96	24.01	24.03	24.05 %.

Wie das zuerst beschriebene Salz, bildet auch dieses schöne Krystalle. Beide gleichen sich ferner darin, daſs sie beim Erhitzen fulminieren, während dies bei den anderen Salzen nicht der Fall ist; siehe weiter unten.

IV. Verhalten von Silbernitratammoniak gegen Quecksilbercyanidammoniak.

Nachdem man so die Einwirkungsprodukte von Silbernitrat auf Quecksilbercyanid resp. Quecksilbercyanidammoniak näher charakterisiert hatte, war es notwendig, auch das Verhalten des Ammoniak-Additionsproduktes von Silbernitrat auf die ammoniakalische Quecksilbercyanidlösung genauer zu untersuchen.

Man löste zu diesem Zweck 7.5 g Silbernitrat in gleichen Teilen Wasser, fügte 30 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und goſs diese Flüssigkeit in 20 ccm kaltgesättigte ammoniakalische Quecksilbercyanidlösung, worauf sofort ein weiſser Niederschlag entstand. Im ersten Moment der Fällung bildete der Niederschlag, in der Flüssigkeit suspendiert, prachtvoll schimmernde seidenglänzende Blättchen, die jedoch beim Trocknen ihren Glanz verloren. Auſser einem Gehalt an Quecksilber, Silber, Blausäure und Salpetersäure zeigte die nähere Probe, daſs der Körper auſserdem Ammoniak enthielt. Um nun einer Zersetzung des Körpers vorzubeugen fand das Trocknen desselben statt in einer trockenen Ammoniakatmosphäre, wie es auch bei der Analyse des ammoniakalischen Quecksilbercyanides geschehen war. Man bewahrte den Körper vor Licht geschützt auf.

Die quantitative Analyse ergab:

I. 0.3989 g Substanz lieferten 0.0980 g HgS = 0.0845 g Hg = 21.18% Hg, und
II. 0.4450 g Substanz 0.1092 g HgS = 0.0941 g Hg = 21.15% Hg;

aufserdem

I. 0.3056 g Substanz 0.1749 g Ag = 57,23% Ag.
II. 0.2934 g Substanz 0.1678 g Ag = 57.19% Ag.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$2Hg\left<{NO_3 \atop OH}\right. .2AgCN.4Ag_2O.3CNNH_4:$$

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$2Hg(NO_3)OH.2AgCN.4Ag_2O.3CNNH_4$
Hg	21.18	21.15	21.21%
Ag	57.23	57.19	57.26%.

V. Verhalten von Silberoxydammoniak gegen Quecksilbercyanidammoniak.

Um die Untersuchung zum Abschlufs zu bringen, mufste noch die Einwirkung von Silberoxydammoniak auf ammoniakalisches Quecksilbercyanid studiert werden.

Man verfuhr folgendermafsen: Es wurden 7.5 g Silbernitrat in Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Nach dem völligen Auswaschen brachte man das Silberoxyd in 50 ccm konzentrierten Ammoniaks in Lösung und liefs diese Flüssigkeit in 20 ccm kaltgesättigte ammoniakalische Quecksilbercyanidlösung einfliefsen. Den ausgefallenen gelblichen, pulverigen Niederschlag trocknete man wieder in einer trockenen Ammoniakatmosphäre, da er aufser Quecksilber, Silber und Blausäure auch Ammoniak enthielt.

I. 0.5072 g Substanz ergaben 0.2483 g HgS = 0.2141 g Hg = 42.21% Hg.
II. 0.4522 g Substanz 0.2213 g HgS = 0.1908 g Hg = 42.19% Hg;

ferner

I. 0.3951 g Substanz 0.1575 g Ag = 39.85% Ag.
II. 0.4128 g Substanz 0.1646 g Ag = 39.87% Ag.
III. 0.2582 g Substanz 0.1029 g Ag = 39.84% Ag.

Aus diesen Zahlen läfst sich folgende Formel berechnen:

$$4Hg\left<{CN \atop OH}\right. .3AgCN.2Ag_2O.CNNH_4.{}^1/_2H_2O,$$

denn es wurde

	gefunden:			berechnet für:
	I.	II.	III.	$4Hg(CN)OH.3AgCN.2Ag_2O.CNNH_4.{}^1/_2H_2O$
Hg	42.21	42.19	—	42.30%
Ag	39.85	39.87	39.84	39.97%.



Von den Eigenschaften dieses Salzes soll noch hervorgehoben werden, dafs es beim Erhitzen ruhig abbrennt. Die anderen Salze, welche oben beschrieben wurden, zeigen zum Teil ein ähnliches Verhalten, zum Teil fulminieren dieselben. Den näheren Zusammenhang zeigt folgende Tabelle:

	Salz	Verhalten beim Erhitzen
I.	$Hg(CN)_2.AgNO_3.2H_2O$, Krystalle	Fulminiert
II.	$Hg(NO_3)OH.Hg(NO_3)CN.10CNAg$, amorph	Brennt ab
III.	$Hg(NO_3)OH.20CNAg.5Ag_2O.7H_2O$, amorph	Brennt ab
IV.	$Hg(NO_3)OH.CNAg.2H_2O$, Krystalle	Fulminiert stark
V.	$2Hg(NO_3)OH.2CNAg.4Ag_2O.3CNNH_4$, mikrokrystallin	Fulminiert schwach
VI.	$4Hg(CN)OH.3CNAg.2Ag_2O.CNNH_4.{}^1/_2H_2O$, amorph	Brennt ruhig ab.

Es ist nun sehr merkwürdig, dafs gerade die krystallisierten Salze I. und IV. beim Erhitzen fulminieren; das mikrokrystalline Salz fulminiert schwach! Andererseits scheint das Fulminieren der Salze zusammenzuhängen mit dem relativen Gehalt der Salze an Cyan und Salpetersäure: Beim Erhitzen brennt das Salz VI., welches keine Salpetersäure enthält, ganz ruhig ab, während die Salze II. und III. etwas lebhafter verbrennen! Alle Salze hinterlassen hierbei metallisches Silber.

Im Anschlusse hieran mögen noch einige Versuche kurz Erwähnung finden, welche unternommen worden sind, meine Ansicht über die Konstitution der Trihalogenverbindungen einigermafsen zu stützen. Die schönen Untersuchungen von H. L. Wells,[1] welche in Gemeinschaft mit H. L. Wheeler[2] fortgesetzt wurden, haben neuerdings die Aufmerksamkeit auf diese interessante Körperklasse gelenkt. Wells und Wheeler sind geneigt, den Alkalitrihalogeniden die Formeln

$$M-X\begin{matrix}\diagup X\\ \diagdown X\end{matrix} \quad \text{resp.} \quad M-(XX)-X$$

zu geben.

Im letzteren Falle könnte man annehmen, dafs diesen Verbindungen Säuren der Form, H—(X=X)—X, zu Grunde liegen,

---

[1] *Diese Zeitschr.* (1892) 1, 85 ff.

[2] *Diese Zeitschr.* (1892) 1, 442 ff.

die den Sauerstoffsäuren, H—O—X, entsprechen würden, indem das Doppelatom, —(X—X)—, den zweiwertigen Sauerstoff vertritt. Die Existenz der von CURTIUS entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, macht es jedoch wahrscheinlich, dafs die Trihalogenwasserstoffsäuren eine jenem Körper analoge Konstitution[1] besitzen, gemäfs den Formeln:

$$\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>\!NH \qquad \qquad \begin{matrix}J\\ \| \\ J\end{matrix}\!\!>\!JH$$

Stickstoffwasserstoffsäure — Trijodwasserstoffsäure

$$\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\!\!>\!NAg \qquad \qquad \begin{matrix}J\\ \| \\ J\end{matrix}\!\!>\!JAg$$

Stickstoffwasserstoffsaures Silber — Trijodwasserstoffsaures Silber.

Wenn z. B. die Trijodide wirklich Salze einer Trijodwasserstoffsäure vorstellen, so müssen dieselben durch doppelte Umsetzung sich gewinnen lassen. Man würde u. a. durch Umsetzung von Kaliumtrijodid mit Silbernitrat zu dem bis jetzt noch unbekannten Silbertrijodid gelangen.

Bringt man nun Kaliumtrijodid in wässeriger oder alkoholischer Lösung zusammen mit Silbernitrat, gleichfalls gelöst in Wasser oder Alkohol, so entsteht sofort ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher getrocknet einen der Formel J_3Ag ziemlich nahekommenden Silbergehalt aufwies. Der Körper ist übrigens nur sehr schwer im trockenen Zustand zu erhalten, aufserdem ist der schwarzbraune Niederschlag, sowohl wie das gelbe Jodsilber leicht löslich in Kaliumtrijodidlösung; wird diese Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, so scheidet sich wieder der schwarzbraune Niederschlag ab.

Bei weiteren Versuchen gelangte man zu einer merkwürdigen Verbindung, welche vielleicht unterjodigsaures Silber ist. Trägt man nämlich Jod ein in eine sehr verdünnte Lösung von Silbernitratammoniak, so erhält man einen schönen weifsen flockigen Niederschlag! Der Körper hält sich nur unter der Flüssigkeit oder im feuchten Zustand. Beim Trocknen wird er durch Bildung von Jodsilber gelb. Für die obige Entwickelung hat der Körper schliefslich insofern Interesse, als er im feuchten Zustand durch alkoholische Jodtinktur in Silbertrijodid umgewandelt zu werden scheint.

[1] Vgl. F. W. SCHMIDT, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, S. 312, Anm. 1.

Vielleicht läfst sich die freie Trijodwasserstoffsäure direkt darstellen durch Einwirkung von Jod auf Jodwasserstoff.[1]

Die Untersuchung wird fortgesetzt. — Herrn Dr. MUTH sage ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank.

---

[1] Den Pentahalogenverbindungen — FILHOL, *Journ. Pharm.* (1839) 25, 431, WELLS und WHEELER, *Diese Zeitschr.* (1892) 2, 255 ff — könnte man weiterhin die Konstitution:

$$\overset{\text{III}}{X}\!\begin{smallmatrix}\diagup X\\ -X\\ \diagdown(X=X)-M\end{smallmatrix} \qquad \text{resp.} \qquad \begin{matrix}X-X\\ \| \quad |\\ X-X\end{matrix}\!\!>\!X-M$$

zuschreiben.

Bern, Universitätslaboratorium, Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1895.

Berichtigung.

Band 9 Seite 181, Zeile 7 von unten, soll heifsen anstatt „exothermischen Verbindungen“: „Paare deren Reaktion exothermisch ist“.

HENRYK ARCTOWSKI.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

Über den Zusammenhang zwischen den krystallographischen Eigenschaften von isomorphen Salzen und dem Atomgewicht der darin enthaltenen Metalle. Eine vergleichende Untersuchung der normalen Sulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, von A. E. Tutton. (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 1—77.)

Aus der eingehenden krystallographischen und physikalischen Untersuchung der in strengstem Sinne isomorphen rhombischen Normalsulfate von Kalium, Rubidium und Cäsium, kommt Verfasser zu der Schlufsfolgerung, dafs die sämtlichen krystallographischen und physikalischen Eigenschaften dieser Salze Funktionen des Atomgewichtes der in denselben enthaltenen Metalle sind. In jeder Eigenschaft steht das Rubidiumsalz zwischen dem Kalium- und Cäsiumsalz, doch wird die Ersetzung des Rubidiums durch Cäsium gewöhnlich von einer stärkeren Modifizierung der krystallographischen Eigenschaften begleitet, als wenn Kalium durch Rubidium ersetzt wird; das schwerere Atom übt also eine Wirkung aus, welche gröfser ist, als sie dem Verhältnis in der Zunahme des Atomgewichtes entspricht. *Weinschenk.*

Über das optische Drehungsvermögen von Körpern im krystallisierten und im flüssigen Zustande, von H. Traube. (*Sitzber. kgl. preufs. Akad. Wiss. Phys.-math. Kl.* (1895) **10**, 195—205.)

Aus den Untersuchungen einer Anzahl teils organischer teils anorganischer Salze folgert der Verfasser, dafs das molekulare Drehungsvermögen von in Lösung aktiven Substanzen in den Krystallen entweder unverändert bleibt oder die Cirkularpolarisation nimmt in den Krystallen zu, letztere Erscheinung wird auf das Vorhandensein einer zweiten, von der molekularen unabhängigen „krystallographischen Drehung" zurückgeführt. Ferner dürften alle Substanzen, welche molekulare Drehung zeigen, in optisch einaxigen oder regulären Krystallen gleichfalls optisch aktiv sein, aber das Drehungsvermögen ist häufig so gering, dafs es sich in den Krystallplatten der Beobachtung entzieht.

Weinschenk.

Über die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Chlornatriumlösungen, von A. Ponsot. (*Compt. rend.* **120**, 317—319.)

Verfasser beobachtet, dafs die Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Chlornatriumlösungen stets dem Gewicht des in Lösung enthaltenen Salzes proportional sei und kann sich daher weder der Arrheniusschen Dissoziationstheorie noch der Pickeringschen Hydrathypothese anschliefsen. Mit Chlorkalium- und Bromkaliumlösungen erhielt er ähnliche Resultate. *Rosenheim.*

Gefrierpunktserniedrigung und relative Dampfspannungsverminderung bei verdünnten Lösungen, von A. Ponsot. (*Compt. rend.* **120**, 434 bis 436.)

Über die Lösung fester Körper in Gasen, von P. VILLARD. (*Compt. rend.* 120, 182–184.)

In Bezug auf die Arbeit R. PICTETS über denselben Gegenstand (*Diese Zeitschr.* 9, 235) erinnert Verfasser an seine schon früher veröffentlichten Beobachtungen über die Lösung von Jod in Kohlensäure (*Journ. Phys.* [3] 3, Okt. 1894). Im Gegensatz zu PICTET kommt Verf. zu dem Resultat, daſs sich das Jod im Kohlensäuredampf im Zustande wirklicher Lösung befinde.

Rosenheim.

Über die Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen, von A. LEDUC. (*Compt. rend.* 120, 436—439.)

Kalorimetrische Untersuchungen von Salzlösungen. Natriumacetat, von E. MONNET. (*Compt. rend.* 120, 500—501.)

Die Lösungswärme des Natriumacetats nimmt mit steigender Konzentration zu. *Rosenheim.*

Lichtintensitätsmessungen durch die chemische Lichtwirkung; Versuche mit Gemischen von Eisenchlorid und Oxalsäure, von G. LEMOINE. (*Compt. rend.* 120, 441—444.)

Die Reduktion von Eisenchloridlösungen durch Oxalsäure unter Einwirkung des Lichtes wird zur Bestimmung der Lichtintensität verwendet, indem die Gröſse der Zersetzung der Intensität proportional gesetzt wird. *Rosenheim.*

Natur und Ursache des osmotischen Drucks, von E. MOLINARI. (*Gazz. chim.* 25, 190.)

Verfasser stellt hauptsächlich folgende Betrachtungen an, um Natur und Ursache des osmotischen Druckes zu erklären: Befindet sich in einem Osmometer ein Gas A, dem die semipermeable Wand nicht gestattet auszuströmen, unter normalem Druck, und bringt man es in eine Atmosphäre des Gases B, das die Wand durchdringen kann, so treten Moleküle desselben durch alle Poren ein. Sie können aber nicht mit gleicher Leichtigkeit wieder austreten, weil ihnen die Moleküle des Gases A den Austritt erschweren, oder nicht alle Moleküle von B stoſsen gegen die Wand und treffen die Poren so oft als wenn das Gas A nicht da wäre. Dann treten eine Zeit lang die Moleküle von B in gröſserer Zahl ein als aus, der Druck im Innern nimmt zu, weil im gleichen Raum sich eine gröſsere Zahl Moleküle befindet. Wenn der Druck auf 2 Atmosphären gestiegen ist, bleibt er konstant, d. h. in der Zeiteinheit treten gleiche Zahlen von Molekülen ein und aus. Aber wie den Molekülen im Innern weniger Poren für den Austritt zur Verfügung stehen, so müssen sie auch in der Zeiteinheit um so viel öfter gegen die Wand stoſsen und die Poren treffen als die Moleküle des Gases B auſserhalb, um mit diesen ins Gleichgewicht zu kommen. Wäre in demselben Osmometer die doppelte Zahl Moleküle des Gases A, so wäre für den Austritt der Moleküle von B auch die Hemmung eine doppelte und es werden erst dann in der Zeiteinheit ebensoviel Moleküle ein- als austreten, wenn der Druck der doppelte geworden ist. Aus der Thatsache also, daſs in der Zeiteinheit gleiche Zahlen von Molekülen des Gases B ein- und austreten, folgt durchaus nicht, daſs das Gas sich auſserhalb wie innerhalb unter den gleichen Bedingungen befindet, vielmehr hat es innen analoge Eigenschaften wie das Gas A, welches unter höherem Druck steht, bei beiden vermindert sich im gleichen Verhältnis der Raum, welchen die Moleküle durchlaufen und entsprechend vermehrt sich die Zahl der Stöſse gegen die Wand. —

Analog ist es bei den Flüssigkeiten: Befindet sich im Osmometer 1% Zuckerlösung und aufsen Wasser, so treten in der Zeiteinheit *n* Moleküle Wasser ein, es können aber nicht ebensoviele austreten, weil sie an den Zuckermolekülen ein Hindernis finden. Die Zahl der Moleküle Wasser nimmt also im Innern zu, sie vermindern den Durchmesser der „Molekularsphären des Gaszustandes der Lösungen" (so nennt Verfasser den Raum, in welchem sich die Moleküle der gelösten Substanz gerade so wie im Gaszustande frei bewegen), also auch das Volumen derselben, also werden die Moleküle öfter gegen die Gefäfswand stofsen, folglich gröfseren Druck ausüben. Der Druck nimmt zu, bis er im stande ist, durch eine kleinere Zahl Poren ebensoviel Wassermoleküle hinauszustofsen, als durch eine gröfsere Zahl Poren, aber unter geringerem Druck, eintreten. Ist die doppelte Zahl Zuckermoleküle vorhanden, so sind die Schwierigkeiten, welche sich dem Austritt der Wassermoleküle entgegenstellen, doppelt so grofs, also steigt auch der Druck auf das doppelte.

Der Druck der im Osmometer eingeschlossenen Lösungen wird also ausgeübt von der gelösten Substanz, die als gasförmig zu betrachten ist, veranlafst aber wird diese Vermehrung des Druckes durch das Lösungsmittel, welches in die osmotische Zelle eindringt, indem es eben die „Molekularsphäre" (s. o.) verkleinert.

Ein osmotischer Druck ist also immer zu beobachten, wenn in einem porösen Gefäfs (Osmometer) eine Substanz in Lösung ist, deren Teilchen nicht durch die Poren dringen können, in einem Medium, welches freien Durchtritt hat, und wenn das Ganze umgeben ist vom Lösungsmittel selbst, welches ins Innere eindringend, den osmotischen Druck hervorruft, aber nicht ausübt. Nach Verf. kann also dieser Druck in offenen, impermeabeln Gefäfsen nicht existieren, weil die ihn erzeugenden Ursachen fehlen. Nach der Ostwaldschen Hypothese dagegen wäre osmotischer Druck auch bei offenen Gefäfsen anzunehmen, der hier nur von dem stärkeren „Binnendruck" paralysiert wird.

Sertorius.

Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Verbindungen in der Nähe der kritischen Temperatur, von A. Bartoli. (*Gazz. chim.* **25**, 205.)

Verf. giebt eine eingehende Beschreibung des zu seinen Versuchen benützten Apparates (welche im Orginal einzusehen) und fand mit Hilfe desselben die schon im Jahre 1886 von ihm (*Nuoro Cimenta di Pisa* **20**, 136) beobachtete Thatsache bestätigt, dafs die Verbindungen über dem kritischen Punkt keine Spur von Leitfähigkeit mehr zeigen. Er hatte damals mit Methylalkohol operiert und dehnte jetzt seine Untersuchung auf schweflige Säure aus. *Sertorius.*

Über die Affinitätskonstanten der mehrbasischen Säuren und der Estersäuren, von R. Wegscheider. (*Monatsh. Chem.* **16**, 153.)

Folgende, in grober Annäherung und nicht ausnahmslos giltige Regeln werden aufgestellt:

1. Die Affinitätskonstante einer symmetrischen zweibasischen Säure ist doppelt so grofs als die ihrer Methyl- oder Äthylestersäuren.

2. Die Affinitätskonstante einer asymmetrischen zweibasischen Säure ist gleich der Summe der Affinitätskonstanten der zwei isomeren Methyl- oder Äthylestersäuren. *E. Thiele.*

Über die Photographie von Strahlen gröfster Wellenlänge, von V. Schumann. (*Chem. News* **71**, 228.)

Anorganische Chemie.

Untersuchungen über die Verbindungswärme von Quecksilber mit Elementen, von R. VARET. (*Compt. rend.* **120**, 620—622.)

Die Bildungswärme von HgJ_2 ist +24.7 Kal., von $HgBr_2$ +40.7 Kal., von HgO +21.3 Kal., von $HgCl_2$ +49.8 Kal. *Rosenheim.*

Über die isomeren Modifikationen des Quecksilberoxydes, von R. VARET. (*Compt. rend.* **120**, 622—623.)

Während beide Modifikationen des Quecksilberoxydes bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, ist von den beiden Jodiden nur das rote stabil. Dies erklärt sich dadurch, daſs, wie Verf. zeigt, beim Übergang der beiden Oxyde ineinander keine Wärmeentwickelung bezw. Absorption stattfindet, während beim Übergang des gelben Jodides in das rote +3.0 Kal. frei werden und mithin hier das exothermische Produkt beständig ist. *Rosenheim.*

Über die Bildungswärme einiger Eisenverbindungen, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* **120**, 623—625.)

$FeO + {}^1/_3O = {}^1/_3(Fe_3O_4)$	+12.6 Kal.
$Fe + O = FeO$	+32.3 „
$2Fe + 3O = Fe_2O_3$	+3·32.4 „
$2FeO + O = Fe_2O_3$	+32.6 „
$FeOCO_2 + {}^1/_3O = {}^1/_3(Fe_3O_4 + CO_2)$	+ 0.0 „
$FeO + CO_2 = FeOCO_2$	+12.6 „
$FeOCO_2 + SiO_2 = FeOSiO_2 + CO_2$	− 7.6 „
$FeO + SiO_2 = FeOSiO_2$	+ 5.0 „
$CaOCO_2 + SiO_2 = CaOSiO_2 + CO_2$	−13.4 „
$CaO + SiO_2 = CaOSiO_2$	+ 7.6 „

Die Bestimmungen wurden in der kalorimetrischen Bombe ausgeführt.

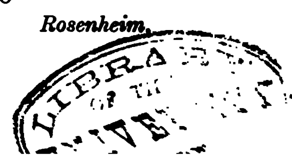
Rosenheim.

Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und Metalloxyde, von P. SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* **120**, 618—620.)

In Fortsetzung ihrer früheren Versuche (vergl. *Diese Zeitschr.* **2**, 111, 265, 266, 271) untersuchen Verf. die Einwirkung von Stickoxydul auf Metalle und Metalloxyde bei 200—500° und veranschaulichen ihre Gesamtresultate in folgender Tabelle:

	N_2O	NO	NO_2	Luft
Pb	PbO	PbO	Bas. Nitrat	PbO u. Pb_3O_4
Fe	Fe_2O_3	FeO	Fe_2O_3	Fe_2O_3
Co	CoO	CoO	Co_4O_5	Co_3O_4
Ni	NiO	NiO	NiO	NiO
Cu	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO
MnO	Mn_3O_4	Mn_3O_4	Mn_2O_3	Mn_2O_3
Mo_2O_3	MoO_2	MoO_2	MoO_2 u. MoO_3	MoO_3
UO_2	UO_2 od. U_2O_5	U_2O_5	Bas. Nitrat	U_3O_8
V_2O_3	V_2O_3	V_2O_3	V_2O_5	VO_2 u. V_2O_5
WO_2	W_2O_5	W_2O_5	W_2O_5 u. WO_3	W_2O_5 u. WO_3
Sn	SnO_2	SnO_2	SnO_2	SnO_2
Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O	CuO	CuO

Rosenheim.



Über das Argon, einen neuen Bestandteil der Atmosphäre, entdeckt von RAYLEIGH und RAMSAY. Bericht von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **120**, 235—239.)

Versuche zur Darstellung von chemischen Verbindungen des Argons, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **120**, 581—585.)

Verf. verwendet die ihm vom Entdecker RAMSAY zur Verfügung gestellte geringe Menge des Gases (37 ccm) dazu, die Wirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Argon und Benzoldämpfen festzustellen. Er bedient sich dazu eines kräftigen Induktionsstromes unter Vermeidung von Funkenbildung und der Versuchsanordnung, die er bei früheren analogen Reaktionen mit Stickstoff verwendet hat (*Essai de mecanique chimique* **2**, 362 u. f.). Bei längerer Einwirkung des Induktionsstromes verringerte sich allmählich die Argonmenge, und es gelang dem Verf., unter Zuführung neuer Argonmengen und Erhöhung der Spannung bis zu 83 Volumprozent des Gases zur Reaktion zu bringen, die ein der entsprechenden Stickstoffverbindung sehr ähnliches braunes, riechendes Harz ergab; dasselbe zersetzte sich beim Erhitzen unter Entwickelung alkalischer Dämpfe. Verf. stellt die Ansicht auf, daſs das Argon kein neues Element, sondern eine Modifikation des Stickstoffes sei, zu dem es sich verhalte wie Ozon zu Sauerstoff. Sein Molekulargewicht würde dann 42 statt 40 sein müssen. *Rosenheim.*

Über die Eigenschaften des amorphen Siliciums, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* **120**, 367—370.)

Das amorphe Silicium (vergl. *Diese Zeitschr.* **9**, 243), ein braunes Pulver vom spez. Gew. 2.35, ist im elektrischen Ofen leicht schmelzbar, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Fluor, bei 450 bezw. 500° mit Chlor und Brom, nicht mit J, bei 400° mit Sauerstoff, bei 600° mit Schwefel, bei 1000° mit Stickstoff, mit Kohlenstoff oder Bor im elektrischen Ofen. — Wasserstoffsäuren greifen es bei Rotglut an, Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung, Ammoniak, Wasserdämpfe werden bei Rotglut, Stickoxydo bei 800° zersetzt, Kohlensäure bei 800—1000° zu Kohlenoxyd reduziert. — Von flüssigen Säuren wirken nur Königswasser und eine Mischung von Fluſssäure und Salpetersäure. Ferner wurden die Reaktionen mit Oxyden, die reduziert wurden, schmelzenden Alkalien, Salzen und Oxydationsmitteln untersucht. — Das vom Verf. erhaltene Silicium entspricht weder der α- noch β-Modifikation von BERZELIUS, sondern nähert sich vielmehr dem krystallisierten Silicium. *Rosenheim.*

Bemerkungen über die Atomgewichte, von LECOQ de BOISBAUDRAN. (*Compt. rend.* **120**, 361—362.)

Verf., der sich schon längere Zeit mit einer Klassifikation der Elemente beschäftigt, will das Argon in eine von seinem System schon vorgesehene Gruppe einordnen, aus der bisher noch kein Element entdeckt war. Die Elemente dieser Gruppe müssen achtatomig sein und werden sich mit anderen Elementen nicht verbinden. Die Gruppe enthält Elemente vom Atomgewicht 20.095, flüchtiger als Sauerstoff und häufig vorkommend, 36.4 ± 0.08 flüchtiger als Schwefel, ebenfalls häufig und die selteneren Elemente 84.01 ± 0.2 flüchtiger als Selen und 132.71 ± 0.15 flüchtiger als Tellur. *Rosenheim.*

Darstellung und Eigenschaften des Titans, von H. Moissan. (*Compt. rend.* 120, 290—296.)

Durch Behandlung eines Gemisches reiner Titansäure und Kohle in einem Kohlentiegel mit einem Strom von 2200 Amp. und 60 Volt wurde eine Schmelze erhalten, deren oberste Schicht geschmolzenes Titan bildete; darunter befand sich eine braune, teils krystallinische Stickstoffverbindung Ti_2N_2 und zu unterst ein blaues Titanoxyd. Das metallische Titan enthielt 4.8—15.3 % Kohlenstoff und wurde durch nochmaliges Behandeln mit Titansäure bis auf einen Gehalt von 2 % Kohlenstoff gebracht. Es besteht aus glänzenden Krystallen von 4.87 spez. Gew., ist schwerer schmelzbar als irgend ein anderes Metall, wird bei 325° von Chlor, bei 600° von Sauerstoff, bei 800° von Stickstoff, bei 1000° von Phosphor angegriffen, verbindet sich im elektrischen Ofen mit Silicium und Bor und wird von Mineralsäure nur langsam gelöst. Durch Einwirkung eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt wurde ein Karbid TiC, in Salzsäure unlöslich, erhalten. Das braune Stickstofftitan Ti_2N_2 hat ein spez. Gew. von 5.18. Die blaue Verbindung ist eine niedrige Oxydationsstufe. *Rosenheim.*

Darstellung und Eigenschaften des Eisenborids, von H. Moissan. (*Compt. rend.* 120, 173—177.)

Darstellung: 1. Durch Überleiten von Chlorbordämpfen über reduziertes Eisen im glühenden Porzellanrohr. Unter Verflüchtigung von Eisenchlorid hinterbleibt graues amorphes Eisenborid. 2. Durch Erhitzen von Eisen und Bor im Wasserstoffstrom auf 1100—1200°. Das Produkt hat bei einem Borgehalt von 9 % krystallinische Struktur. Durch ein dem Cementieren des Eisens entsprechendes Verfahren kann man den Borgehalt bis auf ca. 20 % steigern. Mit steigendem Borgehalt steigt auch der Schmelzpunkt. Auch im elektrischen Ofen mit 300 Amp. und 65 Volt wurde Eisenborid erhalten.

Eigenschaften: Die durch verdünnte Salzsäure von Eisen befreiten Eisenboridkrystalle haben ein spez. Gew. von $D_{18} = 7.15$, werden von Chlor stark, von Brom etwas und von Jod bei 1100° noch nicht angegriffen, verbrennen im Sauerstoffstrom, gehen mit Schwefel und Phosphor Verbindungen ein, werden von chlorsaurem Kali, schmelzenden Ätzalkalien und Alkalikarbonaten bei hoher Temperatur angegriffen, von Salpetersäure heftig, von konz. Schwefelsäure erst beim Kochen, von konz. Salzsäure und von Flufssäure nur langsam zersetzt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel FeB. *Rosenheim.*

Über einige Eigenschaften des Schwefelwismuts, von A. Ditte. (*Compt. rend.* 120, 186—188.)

Durch Lösen von gefälltem Schwefelwismut in der Kälte in Schwefelkalium erhält Verf. bei genügender Konzentration der Lauge glänzende braunrote Krystalle einer Verbindung $Bi_2S_3.4K_2S.4H_2O$. Die Verbindung ist leicht zersetzlich und wird in konz. wässeriger Lösung unter Abscheidung krystallisierten Schwefelwismuts gespalten. *Rosenheim.*

Einflufs der Temperatur auf die Umwandlung des amorphen Zinksulfides, von A. Villiers. (*Compt. rend.* 120, 149—151.)

Polymorphe Sulfide können nicht durch einfache Temperaturveränderung wie manche Elemente, z. B. der Schwefel, aus der einmal angenommenen stabilen Modifikation in die instabile übergeführt werden. Dagegen ist es möglich, die instabile „protomorphe“ Modifikation (vergl. *Diese Zeitschr.* 9, 236) festzuhalten, wenn man die Lösungen, aus denen die Sulfide gefällt werden,

unterhalb der Temperatur hält — Vf. nennt sie Umwandlungstemperatur — bei welcher der Übergang einer Modifikation in die andere einzutreten pflegt, eine Temperatur, die mit den angewandten Lösungsmitteln wechselt. Zinksulfid wird, in schwach alkalischer Lösung über 70° erhitzt, schon in einer Minute krystallinisch, bleibt unter 70° einige Minuten, bei 30° 3 Stunden, bei 15°—20° 17 Stunden lang amorph. *Rosenheim.*

Über Borstahl, von H. Moissan und G. Charpy. (*Compt. rend.* **120**, 130—132.)

Durch Zusammenschmelzen von amorphem Bor mit metallischem reinen Eisen im Wasserstrom wurde eine ca. 10% Bor enthaltende Schmelze und durch Beimischung dieser zu weichem Stahl ein Produkt erhalten, das 0.58% Bor, 0.17% Kohlenstoff, 0.30% Mangan und Spuren von Silicium, Phosphor und Schwefel enthielt. Mechanische Versuche mit diesem Stahl zeigten, daſs der Borzusatz die Zugfestigkeit des Eisens wesentlich erhöht, ohne seine Härte zu steigern, daſs Bor mithin anders wirkt als Kohlenstoff. *Rosenheim.*

Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine Reihe von geschmolzenen Schwefelmetallen, von J. Garnier. (*Compt. rend.* **120**, 184—185.)

Verf. untersucht im Anschluſs an seine früheren Erfahrungen beim Eisen (*Diese Zeitschr.* **5**, 242) die Einwirkung des elektrischen Stromes auf geschmolzenen Nickelstein und kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Der Schwefel geschmolzener Schwefelmetalle verflüchtigt sich allmählich als Schwefelkohlenstoff. 2. Bei der Einwirkung des Stromes unter Luftabschluſs bleibt die Leitfähigkeit des Gemisches in jedem gegebenen Augenblick homogen, wächst aber mit der allmählichen Entfernung des Schwefels. Die Metalle und unzersetzten Schwefelverbindungen ordnen sich so, daſs jeder Teil eines senkrecht zur Stromrichtung gemachten Schnittes der Schmelze gleiche Leitfähigkeit besitzt. Daher bindet das Kupfer, das besser leitet als Eisen, mehr Schwefel, so daſs es dadurch ebenso leitet wie dieses. *Rosenheim.*

Über eine Methode zur Erzeugung krystallisierter Niederschläge, von A. Villiers. (*Compt. rend.* **120**, 322—325.)

Während eine geringe Temperaturerniedrigung des Lösungsmittels, wie Verf. früher nachgewiesen hat (vergl. *Diese Zeitschr.* **9**, 236), die Umwandlungsgeschwindigkeit amorpher Schwefelverbindung, z. B. des Zinksulfides, in die krystallinische Modifikation verlangsamt, wirkt ein vollständiges Erstarrenlassen der Lösung, wie starke Konzentration oder starke Hitze, sehr beschleunigend. So wurden amorphes Zinksulfid, Mangansulfid und auch Kupferoxydhydrat in sehr kurzer Zeit in krystallinischen Zustand übergeführt. *Rosenheim.*

Der Einfluſs der Eigenschaften der Lösung auf die Umwandlung des amorphen Zinksulfides, von A. Villiers. (*Compt. rend.* **120**, 188—190.)

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des aus alkalischer Lösung gefällten Schwefelzinks (vergl. *Diese Zeitschr.* **9**, 247) in die krystallisierte Modifikation, sowie die Umwandlungstemperatur, hängen ab 1. von der Verdünnung der Lösung: Steigende Verdünnung verringert die Umwandlungsgeschwindigkeit und erhöht die Umwandlungstemperatur; 2. von der Alkalität der Lösung: Zunahme des freien Alkalis erhöht die Umwandlungstemperatur; 3. gelöste Salze, namentlich Alkali und Ammoniumsalze erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit, so daſs bei der quantitativen Analyse die Anwesenheit von Ammonsalzen in der Lösung von Vorteil ist. *Rosenheim.*

Über Goldsulfid, von A. Ditte. (*Compt. rend.* 120, 320—322.)

Aus neutraler Goldchloridlösung wird durch Schwefelwasserstoff erst nach längerer Zeit gelatinöses Goldsulfid gefällt, während es aus saurer Lösung als schwarzes Pulver niedergeschlagen wird. Aus dem letzteren wurden durch Lösen in überschüssigem Schwefelnatrium Krystalle einer Verbindung $Au_2S.2Na_2S.20H_2O$ erhalten, während bei Anwendung eines geringen Überschusses des Schwefelalkalis Nadeln von der Zusammensetzung $Au_2S.Na_2S.10H_2O$ auskrystallisierten. Mit Schwefelkalium wurde die Verbindung $Au_2S.4K_2S.12H_2O$ erhalten.

Rosenheim.

Über Kohlenoxyd-chlorobromid und -Dibromid, von A. Besson. (*Compt. rend.* 120, 190—192.)

Durch Erhitzen von Borbromid, BBr_3, im Einschlufsrohr mit der Hälfte seines Gewichtes an Phosgen 10 Stunden lang auf 150° erhielt Verf. nach Abdestillieren des leicht flüchtigen Borchlorids und Behandlung der zurückbleibenden Flüssigkeit mit eiskalter Natriumhyposulfitlösung zur Entfernung kleiner Mengen von Brom und Borchlorid zwei Fraktionen. Eine bei 35—37° siedende wasserklare Lösung stellte das Karbonylchlorobromid, COClBr, die zweite gelbliche, bei 63—66° siedend, das Karbonyldibromid vor. Beide Körper sind in ihren Eigenschaften dem Phosgen sehr ähnlich. *Rosenheim.*

Oxyde und Sulfide mit basischen und sauren Eigenschaften. Zinksulfid, von A. Villiers. (*Compt. rend.* 120, 498—499.)

Aus seinen früheren Versuchen (*Diese Zeitschr.* 9, 236, 247) zieht Verf. den Schlufs, dafs manche an und für sich indifferente Oxyde und Sulfide in zwei Modifikationen auftreten, von denen die eine saure und die andere basische Eigenschaften hat. Das aus einer alkalischen Zinkatlösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Zinksulfid ist in Schwefelwasserstoffwasser löslich und wäre somit die saure Modifikation, die auch aus schwach essigsaurer oder weinsaurer Lösung zu erhalten ist, während das aus Zinksalzen ausgeschiedene Sulfid — aus Zinksulfat krystallinisch, aus stark essigsaurer Lösung amorph — in Schwefelwasserstoffwasser fast unlöslich ist und somit die basische Modifikation vorstellt. *Rosenheim.*

Über einige Verbindungen des Stickoxydes mit den Chloriden des Eisens, von V. Thomas (*Compt. rend.* 120, 447—449.)

Durch Einwirkung von Stickoxyd auf trockenes Eisenchlorid wurden die Verbindungen Fe_2Cl_6NO und $2Fe_2Cl_6.NO$ erhalten, die beim Sublimieren $FeCl_3$ und Nitroxylchlorid ergeben. Durch Einleiten von Stickoxyd in ätherische Eisenchloridlösung wurde das in schwarzen Nadeln krystallisierende $FeCl_2NO + H_2O$ und gelbe Krystalle von $FeCl_2NO$ dargestellt. *Rosenheim.*

Über einige Verbindungen von Jodblei mit anderen metallischen oder organischen Jodiden, von A. Mosnier. (*Compt. rend.* 120, 444—446.)

Es wurden folgende Verbindungen dargestellt:

$3PbJ_2.4NH_4J.6H_2O$,	$3PJ_2.4KJ.6H_2O$,
$3PbJ_2.4(CH_3)_4NJ$,	$3PbJ_2.4(C_2H_5)_4NJ$,
$3PbJ_2.4C_6H_5.NH_3J$,	$2NaJ.PbJ_2.4H_2O$,
$2NaJ.PbJ_2.6H_2O$,	$2LiJ.PbJ_2.4H_2O$
$2PbJ_2.MJ_2.7H_2O$,	(M = Ba, Sr, Ca, Mg).

Rosenheim.

Über das Molekulargewicht des Quecksilberchlorürs. Als Antwort an V. Meyer, von M. Fileti. (*Gazz. chim.* 25, 88.)

Nach V. Meyer und Harris ist der Kalomel in Dampfform vollständig zersetzt in $Hg + HgCl_2$ und verlangt deshalb die Formel Hg_2Cl_2. Vf. hatte jedoch (*Gazz. chim.* 11, 341) nachgewiesen, daſs Kalomel in einer Atmosphäre von $HgCl_2$ nicht dissoziiert und zwar dadurch, daſs eine gekühlte vergoldete Kupferröhre nicht amalgamiert wurde. V. Meyer hatte dagegen eingewendet, daſs das Nichtamalgamieren des Goldes bei Überschuſs an $HgCl_2$ nicht beweisend sei, weil das Quecksilber und das Sublimat im Kontakt mit der kalten Röhre sich wieder zu Kalomel verbänden. Verf. macht jedoch geltend, daſs in seinem Apparate der Dampf nicht etwa langsam, sondern sehr rasch an der kalten Röhre gekühlt worden sei, also nicht langsam die Temperaturen durchlaufen habe, bei welchen eine Verbindung von Hg und $HgCl_2$ zu HgCl leicht stattfinde, diese letztere aber bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr partiell und schwierig vor sich gehe, besonders wenn beide Körper trocken sind. Meyer suchte die Unfähigkeit des Quecksilberdampfes, bei Überschuſs von Sublimat kaltes Gold zu amalgamieren, experimentell dadurch festzustellen, daſs er ein in Dampfform gebrachtes Gemisch von 0.02 Hg und 0.06 $HgCl_2$ auf kaltes Gold einwirken lieſs. Verf. macht darauf aufmerksam, daſs das Ausbleiben der Amalgamierung unter diesen Umständen eben darauf zurückzuführen sei, daſs Hg und $HgCl_2$ sich zu HgCl vereinigt hätten und dieses das Gold, wie natürlich, nicht angegriffen habe, daſs das Experiment also zu seinen Gunsten spreche. Der Meinung Meyers, daſs es schwierig sei, die Dissoziation zu verhindern, auch bei gröſserer Menge von Sublimat, hält Verf. die bisherigen Erfahrungen bei allen derartigen Untersuchungen entgegen, wonach durch einen Überschuſs des einen der beiden Komponenten die Dissoziation wenigstens etwas vermindert wird. Die Formel Hg_2Cl_2 verlangt die Dampfdichte 16.28, HgCl und die Mischung von $Hg + HgCl_2$ verlangen 8.14. Mitscherlich, Deville und Troost, Rieth haben 8.35, 8.21, 8.23, Meyer und Harris 8.15 und 8.17 gefunden; Verf. fand ebenfalls als Mittel seiner Untersuchungen 8.15, während, wenn die Formel Hg_2Cl_2 wäre und das Merkurichlorid einen Einfluſs auf die Dissoziation ausgeübt hätte, ein zwischen 8.14 und 16.28 liegender Wert hätte gefunden werden müssen. Meyer und Harris nehmen an, daſs der Kalomeldampf vollständig dissoziiert sei zu $Hg + HgCl_2$ (Dampfdichte 8.14). Debray (*Compt. rend.* 83, 332) hat nachgewiesen, daſs Kalomel bei 440° auch nach längerer Zeit sich nur partiell zersetzt. Das gleiche hat Marignac (*Arch. scienc. physiqu. nat.* 33, 191) gezeigt. Auf völlige Dissoziation hatten M. und H. geschlossen, weil ein auf 240—260° erhitztes Stückchen KOH in Kalomeldampf von gleicher Temperatur gebracht, sich sofort mit einer Kruste von HgO bedeckt hatte: wäre HgCl-Dampf vorhanden gewesen, so hätte das entstehende schwarze Hg_2O die Farbe des HgO beeinträchtigen müssen. Um dem Einwand zu begegnen, als habe primär gebildetes Hg_2O sich unter dem Einfluſs der Wärme in HgO verwandelt, bedeckten M. und H. ein Stückchen KOH mit Hg_2O bei gewöhnlicher Temperatur und führten es in Kalomeldampf von 240—260° ein; erst nach 15—25 Sekunden ging die schwarze Farbe des Hg_2O in Gelb (HgO) über. Dies wurde für beweisend dafür betrachtet, daſs im ersten Experiment das gebildete HgO nicht Produkt der Zersetzung von Hg_2O gewesen sei (da es sofort entstanden). Verf. hält diese Schluſsfolgerung für nicht exakt, da die beiden Ver-

suche nicht unter gleichen Bedingungen ausgeführt worden seien und doch sehr wohl die 15—25 Sekunden im zweiten Versuch die Zeit repräsentieren könnten, welche für die Oberfläche des Stückchens KOH und des Hg_2O nötig war, um sich auf die Temperatur (240—260°) zu erwärmen, bei welcher im ersten Falle die Reaktion eingetreten war. Verf. hält es also für nicht bewiesen, dafs das entstandene HgO nicht Produkt der Umwandlung von primär gebildetem Hg_2O sei, da dieses sehr unbeständig ist und sich schon bei 100° in HgO zu verwandeln beginnt.

Ein anderer Grund für die Annahme vollständiger Dissoziation war für M. und H. die Diffusion des Dampfes, die auf zwei Arten bewirkt wurde. Im einen Versuch wurde Kalomel in einem Destillierkolben auf 420° bei 33 mm Druck erhitzt, wobei der obere Teil des Apparates sich mit einer Schicht von Hg bedeckte und sich $HgCl_2$ bildete. Verf. hält diesen Versuch nicht für beweisend für die Dissoziation oder gar die völlige Dissoziation, weil DEBRAY (*Compt. rend.* **83**, 332) nachgewiesen habe, dafs Kalomel bei 440° das Glas stark angreife unter Bildung des Chlorides des Alkalimetalles und Freiwerden von Hg. Im zweiten Versuch wurde Kalomel in einem porösen Thongefäfs in ein Glasrohr gebracht, das auf 465° erhitzt war: nach 5 Minuten war im oberen kalten Teil des Glasrohres reichlich Hg abgeschieden, im porösen Gefäfs war viel $HgCl_2$ neben unverändertem HgCl. Verf. sagt, dafs durch dieses Experiment nur die von niemand bestrittene Thatsache bewiesen werde, dafs Kalomel im Dampfzustand dissoziiert, doch könne aus den mehr oder minder bedeutenden Mengen Hg und $HgCl_2$ nicht auf den Grad dieser Dissoziation geschlossen werden, denn es könne doch, wenn, wie im vorliegenden Versuch, der eine Komponent abgeführt werde, ein Gleichgewichtszustand erst nach völliger Dissoziation eintreten, wie DEVILLE in „Leçons sur la dissociation" pag. 366 klar ausgesprochen habe.

Verf. hält also nur teilweise Dissoziation für bewiesen und deshalb die Formel Hg_2Cl_2 für unzulässig, da sonst die Dampfdichte zwischen 8.14 und 16.28 liegen müsse. *Sertorius.*

Über Reduktion der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur, von A. LIEBEN. (*Monatsh. Chem.* **16**, 211)

Verfasser stellt eine Reihe von Reduktionsversuchen an, um zu entscheiden: 1. von welchen Umständen es abhängt, ob überhaupt Reduktion der Kohlensäure erfolgt oder nicht; 2. ob bei der Reduktion das Licht irgend eine Rolle spielt; 3. ob es gelingt, je nach Umständen auch andere Reduktionsprodukte als Ameisensäure zu erhalten. Er gelangt dabei zu folgenden Schlüssen: 1. In Wasser gelöste Kohlensäure wird durch naszierenden Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht reduziert. 2. Bikarbonate von Alkali oder alkalischen Erdmetallen (nicht von Magnesium), besonders wenn sie in Entstehung begriffen sind, werden durch nascierenden Wasserstoff leicht, und zwar immer zu ameisensaurem Salz reduziert. Wenn überhaupt Ameisensäure entstanden ist, ging ihr die Bildung von Bikarbonat voran. 3. Das Licht spielt bei dieser Reduktion keine Rolle. 4. Das einzige Reduktionsprodukt ist Ameisensäure. *E. Thiele.*

Über komplexe Metallbasen. Kap. II.: Konstitution der Metallsalze der Thiamide, von N. Kurnakow. (*Journ. pr. Chem.* 51, 234.)

Die Arbeit wurde schon eingehend referiert nach der Abhandlung in dem *Journ. russ. phys. chem. Ges.* 25, 565, s. *Diese Zeitschr.* 6, 339. *E. Thiele.*

Über Versuche zur Darstellung von Kohlenmonosulfid, von A. Denninger. (*Journ. pr. Chem.* 51, 347.)

Nach den Gleichungen:

$$3Na_2S + 2HCCl_3 = H_2S + 6NaCl + 2CS$$

und

$$3Ag_2S + 2HCJ_3 = H_2S + 6AgJ + 2CS$$

tritt Chloroform mit Schwefelnatrium und Jodoform mit Schwefelsilber in Wechselwirkung. Die Substanzen wurden nach Entfernung der Luft im Einschlufsrohr auf 130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich neben Schwefelwasserstoff und Salzsäure ein Gas, das von wässeriger Natronlauge nicht oder nur langsam absorbiert wurde. Dies Gas verbrennt unter Bildung von Schwefeldioxyd. Der Verlauf der Reaktion ist jedoch äufserst verschieden und liefert einen für Analysen nicht geeigneten Körper. Bei Einwirkung von Natrium auf Schwefelkohlenstoff entsteht, wie schon bekannt, ein roter Körper, der als polymeres Kohlenstoffmonosulfid angesprochen wird. Jedoch hört die Einwirkung bald auf, da sich das Natrium mit einem weifsen Überzug, wohl Schwefelnatrium, bedeckt. Läfst man die Reaktion in einem sauerstofffreien Lösungsmittel dieses letzteren — Verf. verwendet trockenes Anilin — vor sich gehen, so findet eine fortgesetzte Gasentwickelung statt. Unter Durchleiten von Kohlensäure und entsprechender Reinigung erhält man ein Gas, das unter Bildung von Schwefeldioxyd verbrennt und im Kältegemisch zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet wird. Es löst sich sehr leicht in Anilin und Alkohol, nicht in wässeriger Natronlauge. Analysen und Siedepunktsbestimmung konnten nicht ausgeführt werden, da das Gas immer stark durch verschiedene Beimischungen, besonders CS_2, verunreinigt war. *E. Thiele.*

Über Kaliumnitrososulfat (stickoxydschwefligsaures Kali), von E. Divers und T. Haga. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 996.)

Verf. besprechen eingehend die Eigenschaften des von Hantzsch, Pelouze Raschig und den Verfassern dargestellten Kaliumoxysulfits und weisen nach dafs das Nitrososulfat von Pelouze und das Raschigsche Salz von Hantzsch identisch und nicht. wie Hantzsch behauptet (*Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3264, s. *Diese Zeitschr.* 8, 232) zwei isomere Körper sind. Über das andere Salz Raschigs läfst sich kein Urteil fällen, da die Darstellungsweise desselben zu ungenau beschrieben worden ist. Verschiedene Mitteilungen der Verf. und von Pelouze scheint Hantzsch teils übersehen, teils falsch verstanden zu haben. — Während die Verf. vor 10 Jahren für die Nitrososulfate, ohne das Nitroxyradikal aufzulösen, die Formel $K(N_2O_2)SO_3K$ gaben, sind sie jetzt geneigt, infolge der Beobachtung, dafs diese Salze durch Reduktion in Hyponitrite und Sulfite übergehen, die aufgelöste Formel $K.ON:NO.SO_3K$ anzunehmen, nach welcher die Nitrososulfate lediglich als Sulfate des Radikals $M.ON_2$— erscheinen (wo M ein einwertiges Metall oder Ammonium bedeutet). *E. Thiele.*

Die Reduktion der Thonerde vom thermochemischen Standpunkt aus betrachtet, von J. W. Richards. (*Chem. News* 71, 228.)

Verf. berechnet auf Grund thermochemischer Betrachtungen als Reduktionstemperatur der Thonerde für Kohlenstoff 1980°, für Wasserstoff 1790°. Mit

dieser Berechnung würde die Beobachtung übereinstimmen, dafs in einem pennsylvanischen Hochofen, dessen Temperatur nicht über 2000° betrug, das dargestellte Eisen 1% Aluminium enthielt. Reduzierend wirkte hier der im Eisen gelöste Kohlenstoff. Auch hat kürzlich WARREN Thonerde im Wasserstoffstrome durch Erhitzen in einer Kalkröhre mittels des Knallgasgebläses reduziert (s. *Diese Zeitschr.* 8, 136 R.), und hier dürfte die Temperatur der Röhre ebenfalls nicht über 2000° gewesen sein. — Verf. weist darauf hin, dafs Acetylen als stark endothermische Verbindung ein gutes Reduktionsmittel für Thonerde sein wird. Die berechnete Reduktionstemperatur von 1870° dürfte in der That viel tiefer liegen, da bei der Zersetzung des Acetylens Kohlenstoff und Wasserstoff in statu nascendi auftreten würden. Vielleicht ergiebt sich hieraus bei der jetzt ermöglichten Darstellung des Acetylens aus Calciumkarbid ein neuer Weg zur Darstellung von Aluminium. *E. Thiele.*

Analytische und Angewandte Chemie.

Über die Analyse des Siliciums, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* **120**, 554—557.)

Verf. beschreibt die zur Analyse des von ihm dargestellten amorphen Siliciums (*Diese Zeitschr.* **9**, 243) verwendeten Methoden, die nichts wesentlich Neues enthalten. Die Resultate ergeben, dafs ein mittels Quarz und Magnesium oder eine durch Behandlung von reiner Kieselsäure mit destilliertem Magnesium im Wasserstoffstrom erhaltenes Produkt viel reiner ist, als die nach den Angaben von BERZELIUS erhaltenen α- und β-Modifikationen. *Rosenheim.*

Unzulänglichkeit der KJELDAHLschen Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in Chloroplatinaten, von DELÉPINE. (*Compt. rend.* **120**, 152—153.)

Verf. erhält bei der Stickstoffbestimmung in Trimethylaminchlorplatinat bezw. Platinsalminak $^1/_4$ bezw. $^1/_3$ zu niedrige Werte und meint, dafs dieselben auf die Einwirkung freien, aus den Platinverbindungen entstehenden Chlors, das nach der Gleichung $Pt(NH_4)_2Cl_6 + 3Cl_2 = PtCl_4 + 8HCl + N_2$ wirke, zurückzuführen sei. *Rosenheim.*

Über den landwirtschaftlichen Wert der Aluminiumphosphate, von A GAUTIER. (*Compt. rend.* **120**, 356—358.)

Die Analyse von Austernschalen, von A. CHATIN und A. MUNTZ. (*Compt. rend.* **120**, 531—534.)

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd (XI. Mitteilung), von P. JANNASCH und E. v. CLOEDT. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 994.)

Im Anschlufs an die früheren Mitteilungen (s. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2227 und *Diese Zeitschr.* **8**, 302) wird die Trennung des Wismuts, Bleies und Mangans von Quecksilber eingehend beschrieben. *E. Thiele.*

Über das Vorkommen und die Verteilung des Aluminiums in den Pflanzen, von BERTHELOT und G. ANDRÉ. (*Compt. rend.* **120**, 288—290.)

Verf. haben das Vorkommen des Aluminiums in Pflanzen, das von manchen Forschern bestritten wird, nachgewiesen und gezeigt, dafs das meiste in den Wurzeln zurückgehalten wird, während der Gehalt der Blätter nur ein geringer ist. *Rosenheim.*

Untersuchungen über den Einfluſs der Wärme auf die Festigkeitseigenschaften von Manganbronze, von M. RUDELOFF. (*Mitteilungen aus den kgl. techn. Versuchsanstalten* [1895], 29—42.)

In einer früheren Arbeit (a. a. O. [1893], 292) hat der Verf. gezeigt, daſs die reine Manganbronze sich von anderen zu Konstruktionszwecken benutzten Metallen (Eisen, Stahl, Kupfer, Deltametall, Phosphorbronze) dadurch sehr wesentlich unterscheidet, daſs ihre Festigkeitseigenschaften innerhalb eines von etwa 15—300° reichenden Temperaturintervalls von Temperaturschwankungen weniger beeinfluſst werden, wie diejenigen der genannten Metalle und Legierungen. Die vorliegende, im Auftrag der Isabellenhütte bei Dillenburg ausgeführte Untersuchung hatte den Zweck, reine, nur aus Kupfer und Mangan von der Isabellenhütte hergestellte und gewalzte Stäbe von wechselndem Mangangehalt in analoger Weise hinsichtlich ihre Festigkeitseigenschaften bei wechselnden Temperaturen zu untersuchen. Das Resultat ist, daſs sämtliche zur Untersuchung gelangten Mangan-Kupferlegierungen sich ähnlich den früher untersuchten verhalten. Da indes die Festigkeit am höchsten ist bei einer Bronze von 5—6 % Mangangehalt, und da die Festigkeitseigenschaften dieser Legierung ebenfalls von wechselnden Temperaturen am wenigsten beeinfluſst werden, so ist für die praktische Verwertung als Konstruktionsmaterial diese Legierung am wertvollsten.

Die folgende Tabelle giebt einen Überblick über die bei Zimmertemperatur ermittelten Werte.

	Festigkeitseigenschaften einer Manganbronze von				
	3.2 % (gewalzt)	5.35 % (gewalzt)	7.3 % (gewalzt)	9.4 % (gewalzt)	13.5 % (gegossen)
Spannung an der Proportionalitätsgrenze (kg/qmm)	2.6	7.7	7.5	5.1	7.7
Spannung an der Streckgrenze (kg/qmm)	13.6	17.7	21.7	19.1	14.0
Bruchspannung (kg/qmm)	29.1	35.9	35.4	32.5	35.7
Dehnung auf je 30 mm vom Bruch (%)	40.7	44.7	39.1	42.0	34.3

Um die Änderung, welche diese Werte bei wechselnden Temperaturen erfahren, bequemer übersehen zu können, setzt der Verf. die bei Zimmertemperatur ermittelten Werte gleich 100 und kommt auf diese Weise zu folgenden Verhältniszahlen für die bei höheren Wärmegraden erhaltenen Beobachtungswerte:

Festigkeits-eigenschaften	auf C°	Verhältniszahlen für den Einflufs des Erhitzens bei einem Mangangehalt von				
		3.2 %	5.35 %	7.3 %	9.4 %	13.5 %
Spannung an der Proportionalitätsgrenze	100	131	134	112	175	115
	200	352	142	128	226	108
	300	196	118	85	175	152
	400	151	—	52	100	42
Spannung an der Streckgrenze	100	88	95	92	93	100
	200	85	108	91	97	96
	300	88	88	77	84	102
	400	71	66	62	60	91
Bruchspannung	100	92	99	95	95	93
	200	89	99	95	93	97
	300	89	93	90	89	96
	400	71	72	73	71	77
Dehnung auf je 30 mm vom Bruch	100	94	83	88	86	79
	200	93	89	87	78	100
	300	91	90	88	89	91
	400	39	57	78	78	98

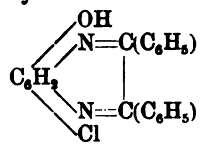
Fr. Heusler.

Expansionsluftpumpe, von A. RAPS. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* [1895], 146.)

Vorrichtung zum Vertauschen der Waagschalen ohne Öffnen des Waagekastens bei Laboratoriumswaagen, von CLASSEN. (*Zeitschr. Instrum. Kunde* [1895], 101.)

Über einen neuen Indikator, von W. AUTENRIETH. (*Arch. Pharm.* **233**, 43.)

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Äthoxydiphenylchinoxalin wird in demjenigen Benzolkern, der die Äthoxylgruppe enthält, Chlor eingeführt und Oxychlordiphenylchinoxalin



erhalten, das Verf. als Luteol bezeichnet. In dieser Verbindung ist der schwach basische Charakter des Oxydiphenylchinoxalins durch Eintritt eines Chloratoms beinahe völlig verschwunden, der saure Charakter des Phenols bedeutend erhöht. Das Luteol verhält sich somit wie eine echte Säure, indem es schon in der Kälte aus Karbonaten Kohlensäure austreibt. Es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich. Von konz. Schwefelsäure wird es mit tiefroter Farbe gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser wieder als gelblich weifser Niederschlag ausgefällt. In konz.

Salzsäure ist es wenig löslich, in verdünnten kalten Mineralsäuren ist es aber vollkommen unlöslich. Von Kali- oder Natronlauge, Ammoniak und von Alkalikarbonaten wird das Luteol schon in der Kälte mit intensiv gelber Farbe zu den entsprechenden Salzen gelöst. Überschüssige verdünnte Säure entfärbt diese Lösung vollständig und scheidet das Luteol als flockigen, weifslichen Niederschlag ab. Die Empfindlichkeit des Luteols gegen freies Alkali ist aufserordentlich grofs, und macht es als Indikator geeignet. Vor Phenolphtaleïn zeichnet es sich dadurch aus, dafs es bei der Titration von Ammoniak gebraucht werden kann, vor Lackmus, dafs es, aufser gröfserer Empfindlichkeit, sich ohne Übergangsfarbe entfärbt. — Zur Herstellung der Indikatorflüssigkeit löst man 1 g Luteol in 300 ccm reinem Alkohol auf und verwendet von dieser Lösung bei Titrationen höchstens 3—8 Tropfen. *C. Hohmann.*

Mineralogische und Geologische Chemie.

Über die künstliche Darstellung von Spinell und Korund aus Silikatschmelzen, von J. Morozewicz. (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 281—285.)

Korund und Spinell entstehen aus einfachen Silikatschmelzen ohne die Einwirkung von Mineralbildnern, wenn dieselben mit Thonerde übersättigt respektive magnesiahaltig sind. Für die Korundbildung ist dieser Übersättigungspunkt bei Abwesenheit von Magnesia ziemlich scharf fixiert, etwa bei 30% Al_2O_3, für die Spinellbildung scheint er in der Nähe zu liegen, giebt sich aber aus den Analysen nicht so vollkommen scharf zu erkennen. Der Korund schied sich aus den Silikatschmelzen zum Teil in Form basischer Täfelchen, namentlich in der Nähe der Tiegelwände, zum Teil in pyramidalen Krystallen mehr im Innern der Schmelze selbst aus. Der Spinell bildet rundum ausgebildete Oktaëder und Spinellzwillinge. *Weinschenk.*

Pyrogener Korund, dessen Verbreitung und Herkunft, von A. Lagorio. (*Zeitschr. Krystallogr.* **24**, 285—296.)

Aus den Analysen korundführender Kontaktgesteine und Einschlüsse in Eruptivgesteinen folgt, dafs in all diesen der Gehalt an Thonerde 30% übersteigt, ein Gehalt, welcher in Eruptivgesteinen nie, sonst sehr selten vorkommt, wodurch die verhältnismäfsig geringe Verbreitung von Korund in den Massengesteinen zu erklären ist. Löslichkeitsversuche mit Silikatschmelzen, in welche die betreffenden Mineralien eingetragen und welche mehrere Tage bei Weifsglut erhalten wurden, ergaben, dafs Korund, Andalusit, Disthen in Silikatschmelzen löslich sind. Ferner folgt aus den Versuchen, dafs Al_2O_3-arme Schmelzen diese Mineralien viel leichter lösen als Al_2O_3-reiche, und dafs mit Al_2O_3 gesättigte Magmen dieselben intakt lassen; doch hängt der Sättigungszustand sehr bedeutend von der Temperatur ab. Auch mit Leucit wurden sehr instruktive Versuche ausgeführt. Dieses Mineral krystallisiert aus einem „Leucittephritmagma“ verhältnismäfsig leicht bei Rotglut, bei geringer Erniedrigung der Temperatur wird die Schmelze viskos und die Ausscheidung hört auf, bei geringer Erhöhung wird rasch der ganze Leucit wieder resorbiert.

Weinschenk.

Über den Einfluſs des Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumkarbonates von Heinr. Vater. III. Teil. **Die Beeinflussung der Homogenität und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kalkspatkrystalle durch dilut färbende Substanzen.** IV. Teil. **Die von** Gustav Rose **dargestellten und als Aragonit beschriebenen garbenförmigen und dergleichen Aggregate sind durch den Einfluſs dilut färbender Substanzen zerfaserte Kalkspatkrystalle.** (*Zeitschr. Krystallogr.* 24, 366—404.)

Kalkspat ist im stande, bei der Krystallisation mit sehr geringen Mengen einiger ihm nicht isomorpher Substanzen Mischkrystalle zu bilden, doch lassen sich diese geringen Beimischungen meist nur dann nachweisen, wenn es sich um einen Farbstoff handelt. Es entstehen dann in derselben Lösung gefärbte und nicht gefärbte Krystalle nebeneinander, wobei zu bemerken ist, daſs die gefärbten Krystalle reich an Kohlensäurebläschen sind und eine viel gröſsere Wachstumsgeschwindigkeit zeigen als die einschluſsfreien nicht gefärbten. Ferner ergeben alle Versuche, daſs aus chemisch reinen Reagentien bei gewöhnlicher Temperatur Aragonit in keinem Fall ensteht, daſs aber einzelne der vermutlich organischen Substanzen, welche den Kalkspat dilut zu färben im stande sind, eine Zerfaserung der Krystalle hervorbringen und es ist wahrscheinlich, daſs es sich bei den von G. Rose beschriebenen Aragonitkrystallen um derartig zerfaserten Kalkspat gehandelt hat. *Weinschenk.*

Die Phosphoritknollen des Leipziger Mitteloligozäns und die norddeutschen Phosphoritzonen, von H. Credner. (*Abh. math. phys. Kl. kgl. sächs. Ges. Wiss.* [1895] 22, 1—47.)

Zur Erklärung der Art des Auftretens der Phosphoritknollen, welche denselben Quarzsand enthalten, in welchem sie eingebettet liegen, der durch vorherrschendes Calciumphosphat nebst etwas Calciumkarbonat verkittet ist, und stets einen Steinkern von Contchylien, Schuppen, Zähnen oder Knochenresten von Fischen enthalten, wurden eine Anzahl synthetischer Versuche unternommen. Es ergab sich aus denselben, daſs durch unmittelbare Einwirkung einer Übermenge von Ammoniumkarbonat auf Fischskelete Ammoniumphosphat entsteht, aus welchem durch Zufuhr von Calciumkarbonat, Calciumphosphat gefällt wird, was der Gesamtheit der oben angeführten Verhältnisse erklärt. *Weinschenk.*

Kamarezit von Kamareza in Laurium, von K. Busz. (*Jahrb. Miner.* [1895] 1, 115—119.)

Ein dem Brochantit ähnliches, wahrscheinlich rhombisches Mineral besitzt die Zusammensetzung $SO_4(CuOH)_2 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$; es erhält den Namen Kamarezit. *Weinschenk.*

Ein dem Pinakiolith nahestehendes Mineral von Långban, von Helge Bäckström. (*Geol. Fören. Förh.* [1895] 17, 257—259.)

In Dolomit findet sich ein metallglänzendes, eisenschwarzes, stängliges Mineral, dessen quantitative Untersuchung mit dem Pinakiolith nahe Übereinstimmung ergab, mit welchem Mineral aber weder der Habitus noch die krystallographischen Verhältnisse übereinstimmen. *Weinschenk.*

Beiträge zur Petrographie der östlichen Centralalpen, speziell des Gross-Venedigerstockes von E. Weinschenk. I. Über die Peridotite und die aus ihnen hervorgegangenen Serpentingesteine. Genetischer Zusammenhang derselben mit den sie begleitenden Minerallagerstätten. II. Über das granitische Centralmassiv und die Beziehungen zwischen Granit und Gneiss. (*Abh. K. bayer. Akad. Wiss. II. Kl.* 18, III, 653—745.)

Zur Kenntnis der Entstehung der Gesteine und Minerallagerstätten der östlichen Centralalpen von demselben. (*Jahrb. Miner.* [1895] 1, 221—231.)

Die massigen Gesteine der östlichen Centralalpen, Peridotit und Granit, besitzen eine mineralische Zusammensetzung, welche auf eigenartige Bildungsbedingungen hinweist. Namentlich sind es Silikate, welche Konstitutionswasser enthalten, und die hier als sicher primäre Gemengteile der Gesteine auftreten, Serpentin, Chlorit, Epidot, Zoisit etc. Die Entstehung derselben wird mit der Einwirkung der hohen Spannung erklärt, welche die Gebirgsbildung während der Krystallisation dieser Gesteine ausübte, und welcher es zugeschrieben wird, dafs diese Mineralien in dem ursprünglich wässerigen Schmelzflufs, aus welchem die Gesteine entstanden sind, sich bilden konnten, während dieselben unter normalen Verhältnissen infolge der hohen Temperatur dieses Schmelzflusses nicht stabil sind. Die Umstände, unter welchen die Verfestigung vor sich ging, werden, da die ungewöhnlich hohe Spannung die abweichende Ausbildung der Gesteine ermöglichte, unter dem Begriff der Piëzokrystallisation zusammengefafst. Sehr charakteristisch ist für die Peridotite die sekundäre Umwandlung in Serpentin, sowie das Auftreten von verschiedenen namentlich Kalkthonerde- und Kalkmagnesiumsilikaten auf Gängen, welch letztere Bildungen erst in dem zu Serpentin umgewandelten Gestein sich gebildet haben. Da nun alle an letzteren zu beobachtenden Verhältnisse auf eine Entstehung derselben durch sogen. postvulkanische Prozesse hinweist, ist auch die Umwandlung der Peridotite in Serpentin keine einfache Verwitterungserscheinung, sondern durch pneumatolytische Prozesse zu erklären. Auch in den Graniten und deren Umgebung finden sich derartige gangförmige Bildungen, ausgezeichnet namentlich durch die Häufigkeit von Titansäuremineralien, welche nur mit ähnlichen postvulkanischen Prozessen in Verbindung gebracht werden können. *Weinschenk.*

Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. I. Die Gesteine der Grorudit-Tinguaitserie, von W. C. Brögger. (*Videnskabsselskabets Skrifter I. Math. nat.-wiss. Kl.* [1894] No. 4, 206.)

Aus einer grofsen Anzahl von Analysen folgt, dafs die untersuchten Gesteine ein ausgezeichnetes Bild einer „Gesteinsserie" geben, für welche charakteristisch der konstant niedrige Gehalt an CaO und MgO ist, während SiO_2, Al_2O_3 und Alkalien variieren, wobei stets $Na_2O > K_2O$ und die Alkalien mit Abnahme der SiO_2 zunehmen. Es lassen sich aus dem Studium derartiger Gesteinsserien eine grofse Anzahl von Sätzen feststellen, welche namentlich die Spaltung der Gesteinsmagmen einerseits, die chemischen und physikalischen Krystallisationsbedingungen der einzelnen Komponenten andererseits erkennen lassen. So bildet sich z. B Ägirin nur aus einem Schmelzflufs, welcher viel Na und Fe und sehr wenig Ca und Mg enthält, und zwar scheidet er sich unter diesen

Bedingungen leicht ab, während die entsprechenden natronreichen Hornblenden, die aus ganz denselben Schmelzflüssen krystallisieren, in ihrem Auftreten darauf hinweisen, dafs sie nur bei Krystallisation in gröfserer Tiefe sich ausbilden. Interessant ist auch das Auftreten eines noch nicht beobachteten Amphibolminerals, welches den Namen Katoforit erhält, durch vorherrschend rötliche Absorptionsfarben ausgezeichnet ist und zwischen Barkevikit und Arvfedsonit in der Mitte steht. *Weinschenk.*

Über die Massengesteine des südlichen Teiles der Insel Arran, von Geo. S. Corstorphine. (*Tscherm. min. petr. Mitt.* [1895] 14, 443—470.)

Von den untersuchten Vorkommnissen ist vor allem ein Beispiel von Typenvermengung an der Grenze zwischen Quarzporphyr und Diabas interessant, deren gegenseitige Verhältnisse darauf hinweisen, dafs der jüngere Quarzporphyr sich vor der Erstarrung des Diabases über diesem ausgebildet hat. Es ergab sich daraus namentlich an den Grenzzonen eine intensive Mischung beider Gesteine in mineralogischer und struktureller Beziehung, welche ganz abnorme Gesteinstypen darstellt, während eine scharfe Grenze beider Gesteine nicht vorhanden ist. *Weinschenk.*

Der Turmalin in der archäischen Zone von Caprera, von Domenico Lovisato. (*Atti R. Acc. de Lincei* [1895] 4, 84.)

Eine Analyse dieses Turmalins. Als auffallend wird der hohe Fluorgehalt bezeichnet. *Sertorius.*

Über einige Mineralien von Su Poru zwischen Fonni und Correboi auf Sardinien, von D. Lovisato. (*Atti R. Acc. dei Lincei* [1895] 4, 111.)

Verf. hat ein grünes Mineral mit glänzenden Spaltungsflächen, das er wegen seiner physikalischen Eigenschaften zu den Epidoten gerechnet hatte, analysiert und gefunden, dafs es zur Gruppe der Pyroxene ohne Aluminium gehöre und zwar als eine Varietät des Hedembergits zu betrachten sei (der reicher an Mangan und ärmer an Magnesium und Eisen ist).

Formel: $(MnO)_2(FeO)_3(CaO)_5(SiO_2)_{10}$.

Ein zweites Mineral, bestehend aus grün mit einem Stich ins Gelbe gefärbten verfilzten Nadeln von der Härte 6 und dem spez. Gew. 3.126, wurde als seltener durch seine Farbe und den Reichtum an Aluminium und Mangan auffallender Epidot erkannt, der sich durch seinen geringen Gehalt an Calcium und Eisen einem Zoisit nähert.

Formel: $MnO.8CaO.Fe_2O_3.6Al_2O_3.16SiO_2$.

Das dritte, in Sphäroïden, die die Gröfse eines Hühnereies erreichen, vorkommend, von der Härte 6 und dem spez. Gew. 3.044 und 3.1644 (an verschiedenen Bruchstücken) bei 14° C. ist ein wahrer Epidot.

Chemische Zusammensetzung des Graphitits vom Monte Pisano, von F. Sestini. (*Gazz. chim.* 25, 121.)

Auf dem Monte Pisano wurden anfangs vorigen Jahres ein bedeutendes Lager von Graphitit gefunden und Verf. teilt das Resultat der Untersuchung zweier an verschiedenen Stellen entnommenen Proben mit. *Sertorius.*

Untersuchungen über italienische Graphite, von FAUSTO SESTINI. (*Gazz. chim.* 25, 216.)

Veranlafst durch die Untersuchung des Graphitits vom Monte Pisano, wollte Verf. die Frage beantworten, ob Italien überhaupt wahre Graphite oder nur Graphitite besitze und untersuchte deshalb Graphite verschiedener Herkunft. Das Ergebnis war folgendes: Es giebt in Italien eine Reihe echter Graphite, die nie mehr als 0.87 % Wasser und nie weniger als 57.1 % verbrennbarer Substanz enthalten, während bei den Graphititen, die an mehreren Orten vorkommen, mehr als 1 % Wasser, aber nie mehr als 51.36 % verbrennbare Substanz gefunden wurde. Die Graphitite enthalten eine verbrennbare Substanz, welche keine der charakteristischen Reaktionen der wahren Graphite giebt. *Sertorius.*

Bücherschau.

V. v. RICHTER's Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Dr. H. KLINGER, Prof. in Bonn. Achte Auflage. Bonn 1895, FR. COHEN.

Das allgemein bekannte, beliebte und sehr verbreitete Buch besprechen zu wollen, wäre eine überflüssige Aufgabe, es genüge hier darauf hinzuweisen, dafs es soeben in achter Auflage erschienen ist, deren Bearbeitung H. KLINGER wiederum in trefflichster Weise gelungen ist. Der Herausgeber ist überall bestrebt gewesen, das Buch den Fortschritten der modernen Chemie anzupassen und ihm so seinen Platz als bestes Einführungsbuch in das Studium der Chemie nicht nur zu wahren, sondern ihm auch hoffentlich immer neue Freunde zu erwerben. In der vorliegenden Auflage sind mehrere Abschnitte theoretischen und technologischen Inhaltes völlig neu bearbeitet oder hinzugefügt worden, so insbesondere in der Einleitung ein Überblick über die Entwicklung der Atomtheorie; dann die Abschnitte über die stöchiometrischen Verhältnisse, die Volum-Gesetze, über die Wertigkeit der Elemente, Theorie der Lösungen etc. Die Grundzüge der Krystallographie hat C. BUSZ bearbeitet, die Kapitel Zirkonium, Thorium und die seltenen Erdmetalle sind von A. BETTENDORFF neu verfafst.

Wer die Erfahrung kennt, wie sehr Manuskripte an Umfang anschwellen, wenn man gründlich zu Werke geht, wird es dem Herausgeber als eine besonders verdienstvolle Kunst anrechnen müssen, dafs auch die neue Auflage den Umfang der andern nicht wesentlich überschreitet und das Buch immer noch seine ursprüngliche handliche Form beibehalten hat. Die Beschränkung auf das Wesentliche, Wichtige und Thatsächliche berühren angenehm. Auch möchte als Verdienst — den Zwecken des Buches entsprechend — hervorgehoben werden, dafs in Bezug auf das Urteil über noch strittige Fragen eine weise Beschränkung überall da zu Tage tritt, wo ein allzu scharfes Eintreten für das eine oder andere den jungen Studierenden nur irre führen würde.

Möge dem ausgezeichneten Buch eine immer gröfsere Verbreitung gesichert sein. *Richard Lorenz.*

Sachregister.

R=Referat.

B.

G.

H.

I.

J.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

T.

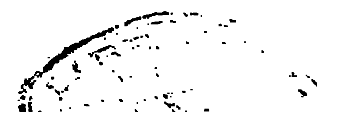
U.

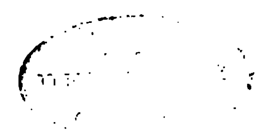
V.

W.

Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.









RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
7 DAYS		
4 ONE	5 DAY	6 USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720



73986

QD1
Z37
v.9

Zeitschrift

